

**Neuartige Synthese von 1-Propanol aus CO₂ mit
C₂H₄ und H₂ an heterogenen Au-haltigen
Katalysatoren**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium
– Dr. rer. nat. –

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Rostock

vorgelegt von

M.Sc. Stefan Ahlers

Rostock 2016

Gutachter:

1. Gutachter:

PD Dr. Evgenii V. Kondratenko

Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock

2. Gutachter:

Prof. Dr. Reinhard Schomäcker

Institut für Chemie, Technische Universität Berlin

Datum der Einreichung: 22. Januar 2016

Datum der Verteidigung: 31. Mai 2016

Zusammenfassung

CO₂ in den Rohstoffkreislauf integrieren – Ein Wunsch der chemischen Industrie für die Herstellung von Treibstoffen und Grundchemikalien auf Grund von limitierten fossilen kohlenstoffhaltigen Ressourcen. Ein Ansatz könnte die Synthese von 1-Propanol (Propanol) aus CO₂ mit C₂H₄ und H₂ sein, welche bisher literaturunbekannt war. In einem kontinuierlich betriebenen Durchflussreaktor würde über einem geträgerten Katalysator sequentiell die reverse Wassergas-Shift (RWGS)-Reaktion, die Hydroformylierung mit C₂H₄ und die Hydrierung des entstandenen Propanals ablaufen.

In der vorliegenden Arbeit wurden geträgerte Co- und Au-haltige Katalysatoren für die Synthese von 1-Propanol aus CO₂ mit C₂H₄ und H₂ entwickelt. Im Vergleich zu den Au-haltigen Katalysatoren läuft an den Co-haltigen Katalysatoren parallel die Fischer-Tropsch-Synthese ab, wodurch Propanol nur unselektiv hergestellt wird. Für die Erforschung eines geeigneten Au-haltigen Katalysators wurden detailliert die Effekte des Trägermaterials (TiO₂, SiO₂), der Präparationsmethode, der Au-Konzentration und der Imprägnierung mit CsNO₃ bzw. KNO₃ auf das katalytische Leistungsvermögen untersucht. Des Weiteren wurden der Einfluss der Partialdrücke der Reaktanten und der Temperatur auf die katalytischen Daten erforscht. Den wirkungsvollsten Effekt zeigt der Promoter, mit welchem die Ausbeute an Propanol steigt und gleichzeitig die Selektivität zu Propanol bezogen auf CO₂ auf nahezu 100 % erhöht wird.

Die Charakterisierung der hergestellten Materialien mittels STEM, REM, XPS, XRD und *in situ* UV-vis offenbart Au-Nanopartikel in der Größe zwischen 1 nm und 17 nm, abhängig vom Trägermaterial und der Promoterkonzentration. Auf dem Trägermaterial und den Au NP ist der Promoter (Cs₂O) homogen verteilt, wodurch eine partielle positive Ladung (Au^{δ+}) an den Au NP entsteht. Au^{δ+} könnte für die Steigerung der Selektivität zu Propanol verantwortlich sein. Mittels FTIR-Experimenten und dem TAP-Reaktor wurden die Wechselwirkungen der Reaktanten in Abhängigkeit der Promoterkonzentration an den Alkalimetall-dotierten Katalysatoren beobachtet. So steigt z.B. die Stärke der CO₂-Adsorption mit steigender K-Konzentration in K-Au/TiO₂, wodurch der Umsatz an CO₂ sinkt. Der Grund hierfür ist die Bildung von Kaliumcarbonat auf dem Katalysator. Weiterhin werden mittels Umsatz-Selektivitäts-Diagrammen und *in situ* FTIR-Experimenten erste Aussagen zum Reaktionsablauf gemacht.

Abstract

Integration of CO₂ into the commodity cycle – A wish of the chemical industry for the production of fuels and basic chemicals due to limited fossil carbon containing resources. One approach could be the synthesis of 1-propanol (propanol) on the basis of CO₂ with C₂H₄ and H₂, which was unknown to literature before. A supported catalyst should catalyze the reverse water-gas shift (RWGS) reaction, the hydroformylation with C₂H₄ and the hydrogenation of the *in situ* produced propanal in a continuous plug-flow reactor.

In the present work, supported Co and Au containing catalysts were synthesized for the production of 1-propanol from CO₂ with C₂H₄ and H₂. In comparison to Au containing catalysts, Co containing catalysts favor the Fischer-Tropsch synthesis and therefore propanol can only be produced unselective. For the exploration of a suitable Au containing catalyst, the effect of support (TiO₂, SiO₂), preparation method, Au concentration, and impregnation with CsNO₃ and KNO₃ on the catalytic performance were investigated in detail. Furthermore, the influence of the partial pressure of the reactants and influence of the temperature on the catalytic data were explored. The most potent effect showed the promoter, with which the yield to propanol increased and simultaneously the selectivity to propanol based on CO₂ increased near to 100 %.

The characterization of the synthesized materials by use of STEM, SEM, XPS, XRD and *in situ* UV-vis techniques revealed Au nanoparticles (Au NPs) in size between 1 nm and 17 nm, depending on the support material and the promoter concentration. The promoter (Cs₂O) was homogeneously distributed on the support as well as on the Au NPs generating a positive charge (Au^{δ+}) on the Au NPs. Au^{δ+} might be responsible for the increase of the selectivity to propanol. Using FTIR experiments and the TAP reactor, the interactions of the reactants were observed depending on the promoter's concentration in the alkali doped catalysts e.g. the strength of the CO₂ adsorption increases with the K concentration in K-Au/TiO₂ and therefore the conversion of CO₂ decreases. The reason for this behavior is the formation of potassium carbonate on the catalyst. Furthermore, first statements regarding the reaction scheme were made on the basis of conversion-selectivity plots and *in situ* FTIR experiments.

Die vorliegende Arbeit wurde am Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock (LIKAT) im Forschungsbereich „Katalysatorenentwicklung und Reaktionstechnik“ (Leiter Dr. David Linke) unter der Betreuung von PD Dr. Evgenii V. Kondratenko (Leiter der Themengruppe „Reaktionsmechanismen“) angefertigt. Die Durchführung der experimentellen Arbeiten fand von November 2011 bis Januar 2016 am LIKAT in Rostock statt.

Eidesstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich, Stefan Ahlers, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig verfasst habe. Die benutzten Hilfsmittel und Quellen wurden in der Arbeit aufgeführt. Die Zusammenarbeit mit anderen Wissenschaftlern wurde kenntlich gemacht.

Danksagung

Herrn PD Dr. Evgenii V. Kondratenko danke ich vielfmals für seine intensive Unterstützung bei der Erstellung dieser Arbeit durch anregende Diskussionen, zielweisende Ideen und seiner inspirierenden Motivation. Weiterer Dank geht an Frau Prof. Dr. Angelika Brückner für die Einschreibung an der Universität Rostock als Promotionsstudent.

Herrn Dr. David Linke danke ich für die freundliche Aufnahme in den Arbeitskreis und die Bereitstellung aller zur Durchführung benötigten Mittel und Geräten.

Herrn Dr. Sardor Mavlyankariev danke ich für die tatkräftige Unterstützung und Entlastung bei der Durchführung der Experimente und seinen Beitrag zur Entwicklung der Katalysatoren. Herrn Matthias Albrecht danke ich für die anfänglichen Untersuchungen für diese Arbeit.

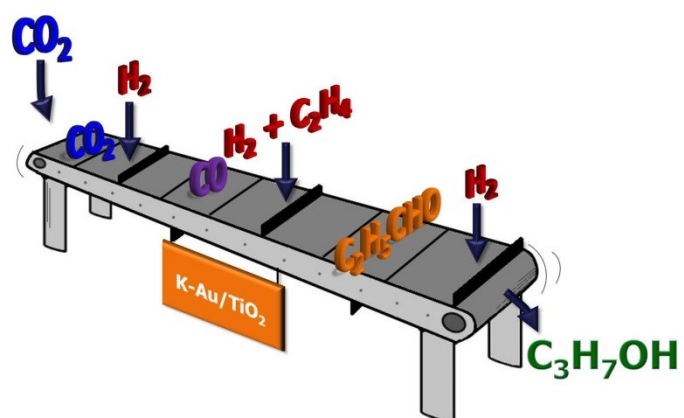
Weiterer Dank geht an alle Leute, welche durch ihr Fachwissen zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Ich danke vielfmals Dr. Marga-Martina Pohl, Carsten Kreyenschulte, Dr. Ursula Bentrup, Dr. Jörg Radnik, Dr. Ralph Krähnert, Dr. Vita Kondratenko, Dr. Matthias Schneider, Reinhard Eckelt, Anja Simmula, Gerd Ackermann und Axel Radtke.

Weiterhin möchte ich mich bei meinen Kollegen Karin Buchholz, Dr. Martin Fait, Dr. Tobias Hahn, Denise Heyl, Dr. Dr. Martin Holena, Martina Marschall, Kerstin Neitzel, Tatiana Otroshchenko, Antonio Ricci, Dr. Uwe Rodemerck, Petra Rößler Sebastian Smyczek, Dr. Sergey Sokolov und Dr. Mariana Stoyanova für das entspannte Arbeitsklima während meiner Zeit am LIKAT bedanken.

Für die lustige und abwechslungsreiche Zeit jeden Tag in der Mensa danke ich Hannes Alex, Phillip Jungk, Dr. Patrik Loos, Matthias Reckers, Michael Sebek und Johannes Steinbauer.

Ein sehr herzlicher Dank geht an meine Familie, welche mich stets unterstützt und maßgeblich durch moralische Motivation zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Abschließend möchte ich der Person danken, welche mich in dieser Zeit am meisten unterstützt und motiviert hat: meine Freundin Gabriele Tomaschun. Vielen Dank.



*„Neuartige Synthese von 1-Propanol aus CO₂ mit C₂H₄ und H₂ an
heterogenen Au-haltigen Katalysatoren“*

1	Einleitung	1
1.1	CO ₂ – Treibhausgas oder C ₁ -Baustein?	1
1.2	Synthese von 1-Propanol aus CO ₂ mit Ethylen und Wasserstoff	2
1.2.1	Literaturbekannte Katalysatorsysteme für vergleichbare Reaktionen	3
1.2.2	Reverse Wassergas-Shift-Reaktion	4
1.2.3	Hydroformylierung mit Ethylen zum Propanal	5
1.2.4	Hydrierung des Propanals zum Propanol	6
1.2.5	Mögliche Nebenreaktionen	7
1.3	Industrielle Herstellung von 1-Propanol	9
1.4	Anwendungen für 1-Propanol	10
1.5	Synthese von Propylen aus CO ₂	11
1.6	Zielsetzung	12
1.7	Lösungsweg	13
2	Experimenteller Teil.....	14
2.1	Synthese der geträgerten Katalysatoren	14
2.1.1	Herstellung der Co- und Cu-haltigen Katalysatoren	14
2.1.2	Herstellung der Au-haltigen Katalysatoren	14
2.1.2.1.	Fällung von Au auf unterschiedlichen Trägermaterialien	15
2.1.2.2.	Imprägnierung von Au-haltigen Katalysatorvorstufen mit Alkalimetallen	17
2.2	Charakterisierungsmethoden	17
2.2.1	Physikalisch-chemische Charakterisierung der Katalysatoren	17
2.2.2	<i>In situ</i> FTIR-Messungen an (K-)Au/TiO ₂ _a	19
2.2.3	<i>In situ</i> UV-vis-Reduktions-/Oxidationsexperimente	20
2.2.4	Untersuchungen im TAP-Reaktor	21
2.3	Katalytische Untersuchung der Katalysatoren	22
3	Systematische Prüfung unterschiedlicher Katalysatorsysteme für die Propanolsynthese.....	25
3.1	Aktivität und Selektivität von ausgewählten Katalysatorsystemen	25
3.2	Geträgerte Katalysatoren mit Cobalt als aktives Metall	28
3.2.1	Katalytisches Verhalten von (K-)Co/SiO ₂	28
3.2.2	Charakterisierung von (K-)Co/SiO ₂	29
3.3	Geträgerte Katalysatoren mit Au als aktives Metall	31
3.3.1	Einfluss des Trägermaterials auf Aktivität und Selektivität	31
3.3.2	Einfluss der Goldbeladung in Au/TiO ₂ _a auf Aktivität und Selektivität	31
3.3.3	Einfluss der Synthese auf die katalytischen Eigenschaften von Au/TiO ₂ _a	32
3.4	Optimale Reaktionsbedingungen an Au/TiO ₂ _a	34
3.5	Zusammenfassung	36
4	Alkalimetalle als Promotoren in goldhaltigen Katalysatoren	37
4.1	K-Au/TiO ₂ _a und Cs-Au/TiO ₂ _a Katalysatoren	38
4.1.1	Charakterisierung	38
4.1.2	Katalytisches Verhalten von Cs- und K-Au/TiO ₂ _a	47
4.2	Diskussion	51
4.3	Zusammenfassung	53

5	Untersuchungen zum Reaktionsschema und –mechanismus.....	54
5.1	Experimentelle Bestimmung des Reaktionsschemas an Cs- und K-Au/TiO ₂ _a Katalysatoren .	54
5.1.1	Aufklärung des Reaktionsablaufs durch Variation der Kontaktzeit	54
5.1.2	Adsorptionsverhalten der Reaktanten bestimmt durch FTIR-Experimente.....	57
5.1.3	Untersuchungen des Adsorptionsverhaltens der Reaktanten an (K-)Au/TiO ₂ _a im TAP-Reaktor	58
5.2	Diskussion zum Reaktionsschema.....	61
5.2.1	Allgemeingültiger Reaktionsablauf	61
5.2.2	Einfluss der Dotierung mit Alkalimetallen auf den Reaktionsablauf	62
5.3	Zusammenfassung	64
6	Steigerung der Aktivität und Selektivität durch Variation des Trägermaterials	65
6.1	Amorphes SiO ₂ mit Goldnanopartikeln und K-Dotierung.....	66
6.1.1	Charakterisierung der SiO ₂ -basierenden Katalysatoren.....	66
6.1.2	Katalytische Daten.....	70
6.1.3	Diskussion	73
6.1.4	Vergleich mit K-Au/TiO ₂ _a Katalysatoren	74
6.2	TiO ₂ Rutil für die Beeinflussung der Größe der Au-Partikel.....	75
6.2.1	Charakterisierung von Cs- und K-Au/TiO ₂ _r Katalysatoren	75
6.2.2	Katalytische Ergebnisse im Vergleich mit (K-)Au/TiO ₂ _a	84
6.2.3	Diskussion	87
6.3	Zusammenfassung	89
7	Optimierung der Reaktionsparameter	90
7.1	Einfluss der Temperatur auf Aktivität und Selektivität	91
7.2	Einfluss vom Eduktverhältnis CO ₂ /H ₂ /C ₂ H ₄ auf X und S	93
7.3	Diskussion der Reaktionsbedingungen	95
7.4	Zusammenfassung	97
8	Zusammenfassung	98
9	Ausblick.....	100
10	Literatur	101
11	Abkürzungsverzeichnis.....	111
Appendix	112	
A-1	Verwendete Chemikalien für Synthesen und Experimente	112
A-2	Einstellungen und Analyseprotokoll für den Gaschromatographen Varian-3800	114
A-3	Weitere katalytische Daten zu K-4Co/SiO ₂ bei 473 K	115
A-4	TPR- und XRD-Untersuchungen an K-Co/SiO ₂ Katalysatoren	115
A-5	Histogramme der Au NP von Au/TiO ₂ _a_HS und Au/TiO ₂ _a_MC	117
A-6	STEM- und REM-Aufnahmen von Cs-Au/TiO ₂ _a und K-Au/TiO ₂ _a	117
A-7	Referenzkatalysator für H ₂ -Adsorption im TAP.....	119
A-8	XRD- und XPS-Analyse von K-Au/SiO ₂ und K-Au/SiO ₂ _IK	120
A-9	XRD-Analyse von TiO ₂ Rutil sowie Cs- und K-Au/TiO ₂ _r.....	121
A-10	STEM- und REM-Aufnahmen von Cs-Au/TiO ₂ _r und K-Au/TiO ₂ _r	123
Liste der Publikationen.....	126	
Wissenschaftliche Beiträge	127	

1 Einleitung

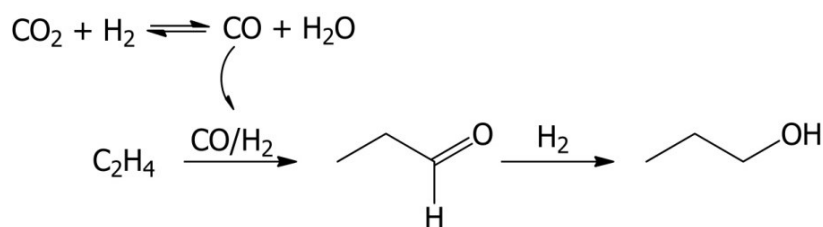
1.1 CO₂ – Treibhausgas oder C₁-Baustein?

Die Konzentration an Kohlendioxid (CO₂) in der Atmosphäre ist seit der industriellen Revolution Mitte des 19. Jahrhunderts kontinuierlich gestiegen [1, 2]. Insbesondere bei der Energiegewinnung (z.B. aus Kohle) aber auch bei der Verbrennung von Treibstoffen (Erdöl, Erdgas) für z.B. Personenkraftwagen entsteht CO₂. Es wird vermutet, dass die erhöhte CO₂-Emission einen negativen Einfluss auf die Umwelt hat, da CO₂ ein Treibhausgas ist. Auf Grund seiner thermodynamischen Stabilität reichert sich CO₂ in der Atmosphäre an. Dadurch wird der natürliche Treibhauseffekt verstärkt, wodurch es zu einer Erwärmung der Erdatmosphäre kommen kann. Sein Anteil an dem gesamten Treibhauseffekt beträgt an einem sonnenreichen Tag 26 % [3]. Des Weiteren bewirkt die ansteigende CO₂-Konzentration einen Anstieg des pH-Wertes der Meere und Seen durch die chemische Lösung von CO₂ im Wasser und dadurch eine Versauerung der Meere [4].

Aus diesen genannten Gründen wurde in den letzten Jahrzehnten versucht, den Ausstoß an CO₂ zu kontrollieren. Das 1997 beschlossene Kyoto-Protokoll, welches die CO₂-Emission in den Industrieländern begrenzen sollte, beinhaltet u.a. die Verringerung der CO₂-Konzentration in der Atmosphäre. Als Nachfolger des Kyoto-Protokolls verabschiedete der UNO-Klimagipfel 2015 ein in 195 Staaten anerkanntes Klimaschutzabkommen. Zusätzlich wurde 2005 in der EU der Emissionshandel eingeführt, um nachhaltig den Ausstoß von Treibhausgasen wie CO₂ zu verringern. Dem gegenüber steht aber eine stetig wachsende Nachfrage an Energie und chemischen Produkten, wodurch zwangsläufig und ohne Einflüsse von außen die CO₂-Emission nicht abfallen wird.

Eine Reduktion der CO₂-Emission kann durch die Einführung alternativer oder neuer Prozesse erreicht werden, in welchen weniger bis kein CO₂ anfällt. Sollte dies nicht möglich sein, kommt entweder eine chemische Speicherung des CO₂, z.B. in tiefen Sedimentschichten gefüllt mit Salzwasser, wobei auf Grund des hohen Druckes das CO₂ im überkritischen Zustand verbleibt [5, 6], oder eine Verwendung als Rohstoff in Frage. Bei der Speicherung von CO₂ wird dieses z.B. mit Hilfe von Adsorptionsmaterialien aus dem Abgas rausgefiltert [7] und in Form von Calciumcarbonaten gespeichert [8]. Bei der Verwendung von CO₂ als einen nicht toxischen und erneuerbaren C₁-Baustein eröffnen sich neue Möglichkeiten für die Produktion von organischen Chemikalien oder Materialien [9].

Dehydratisierung von Bioethanol synthetisiert werden [27-30]. Damit würde diese neuartige Syntheseroute zu Propanol komplett auf erneuerbaren Rohstoffen beruhen und könnte im Falle der Dehydratisierung zum Propylen eine nachhaltige Synthese dieser Grundchemikalie eröffnen. Eine direkte Umsetzung von C_2H_4 mit CO_2 zu z.B. Acrylsäure ist aus thermodynamischen Gründen unwahrscheinlich ($\Delta_r H_{523\text{K}} = 5.1 \text{ kJ mol}^{-1}$).



Schema 1-2 Schematisches Konzept der Synthese von 1-Propanol aus CO_2 mit Ethylen und Wasserstoff.

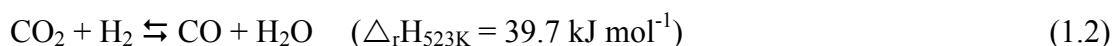
Schema 1-2 zeigt das erdachte Reaktionsschema. CO_2 soll im ersten Schritt mit Wasserstoff in der reversen Wassergas-Shift (RWGS)-Reaktion zum Kohlenmonoxid (CO) umgesetzt werden. Dieses wird in dem zweiten Reaktionsschritt, der Hydroformylierung von Ethylen und H_2 zum Propionaldehyd (Propanal) benötigt. Der dritte Reaktionsschritt stellt die Hydrierung des Propanals zum Propanol da. Insgesamt handelt es sich um eine dreistufige Synthese, welche an einem Katalysator in einem einzelnen Reaktor ablaufen soll. Dies stellt hohe Ansprüche an den Katalysator, insbesondere in Hinblick auf die Aktivität für alle Reaktionsschritte und der Selektivität zum Zielprodukt.

1.2.1 Literaturbekannte Katalysatorsysteme für vergleichbare Reaktionen

In der Literatur wird über eine solche Syntheseroute zum Propanol aus CO_2 mit C_2H_4 und H_2 bisher nicht berichtet, sondern nur über die Reaktionsteilschritte aus Schema 1-2. Allerdings wird über ähnliche Konzepte referiert. Leitner *et al.* schildern die Synthese von Carbonsäuren aus CO_2 , flüssigen Olefinen und Wasserstoff mittels homogenen $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ Katalysatoren und Iod als Promoter [31]. Tominaga *et al.* zeigen die Hydroformylierung von 1-Hexen mit CO_2 und H_2 über immobilisierte Ru-Komplexe in ionischen Flüssigkeiten [32, 33]. Einen ähnlichen Ansatz zeigen auch Arai *et al.* an $\text{LiCl}/\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ Katalysatoren mit Cyclohexen [34] und Haukka *et al.* an $[\text{Ru}(\text{CO})_4]_n$ -Katalysatoren mit 1-Hexen [35], jedoch gibt es keine Berichte über derartige Synthesen mittels heterogenen Katalysatoren oder im kontinuierlichen Betrieb. Ihm *et al.* [36] berichten über die CO_2 -Hydrierung mit Ethylen als Co-Feed über $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{ZrO}_2 + \text{HZSM-5(70)}$ Katalysatoren. Dabei entstehen im Vergleich zu Versuchen ohne C_2H_4 neben langkettigen Kohlenwasserstoffen auch Aromaten, jedoch keine Oxygenate.

1.2.2 Reverse Wassergas-Shift-Reaktion

Die reverse Wassergas-Shift (RWGS)-Reaktion ist die katalytische Umsetzung von CO₂ mit H₂ zu CO und Wasser und zählt zu den vielversprechendsten Reaktionen zur Aktivierung von CO₂ [37].



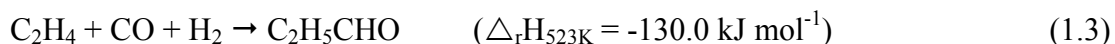
Bei der Suche nach aktiven Katalysatoren werden auch jene für die Rückreaktion, der Wassergas-Shift (WGS)-Reaktion, in Betracht gezogen, da es sich bei der Reaktion um eine Gleichgewichtsreaktion handelt [9]. Zu solchen Katalysatoren zählen z.B. Kupfer-haltige Materialien [38, 39]. Cu/SiO₂ setzt CO₂ zu 5.3 % bei 873 K um [40]. Durch die Addition von Kaliumsalzen auf Cu/SiO₂ steigt die Aktivität auf 12.8 %. Die durch die Dotierung neugeschaffenen aktiven Zentren fördern die Produktion von Formatspezies (HCOO), welche Intermediate in der RWGS-Reaktion darstellen. Kalium als Promoter in Form von K₂O beschleunigt in diesen Katalysatoren die CO₂-Adsorption sowie die Zersetzung der gebildeten Formate. In Cu-Fe-Katalysatoren stabilisiert Eisen das Kupfer, da bei hohen Temperaturen die Cu-Nanopartikel zum Sintern neigen [41, 42]. In Rh/Zeolith-Katalysatoren verbessert das Dotieren mit Li deren Aktivität in der RWGS-Reaktion [43]. Mit ansteigendem Li/Rh-Verhältnis wird CO anstelle von CH₄ zum Hauptprodukt auf Grund der Stabilisierung von adsorbierten CO-Spezies.

In Hinblick auf die Propanolsynthese ist für die RWGS eine möglichst tiefe Reaktionstemperatur anzustreben. Davis *et al.* berichten über Pt/CeO₂ für die Wassergas-Shift-Reaktion bei 498 K [44]. Auch hier bewirkt die Dotierung mit kleinen Mengen an Natrium- oder Kaliumsalzen einen Anstieg der Aktivität. Weiterhin von Interesse sind Gold-haltige Katalysatoren [45-48]. Haruta *et al.* zeigen Au/TiO₂ Katalysatoren, welche die RWGS-Reaktion bei 5 MPa und einem H₂/CO₂-Verhältnis von 3 unterstützen [45]. Dabei wird das thermodynamische Gleichgewicht bereits bei 473 K erreicht. CO wird mit einer Selektivität von 86 % produziert.

Es werden unterschiedliche Mechanismen für diese Tieftemperatur-RWGS-Reaktion vorgeschlagen [49-52]. Unter H₂O-freien Bedingungen adsorbiert CO₂ auf der Oberfläche zur Carbonat-Oberflächenspezies, welche anschließend zu CO umgewandelt wird [52]. Neben Au und Pt wird auch über Cobalt-haltige Katalysatoren für die Tieftemperatur-WGS-Reaktion berichtet, wiederum mit Alkalimetallen als Promotoren [53]. Allerdings handelt es sich hierbei um Cobaltcarbide.

1.2.3 Hydroformylierung mit Ethylen zum Propanal

Die Hydroformylierung im Allgemeinen ist eine exotherme Reaktion, in welcher ein Olefin mit CO und H₂ zum aliphatischen Aldehyd umgesetzt wird. Industriell wird diese bedeutende Reaktion mit Hilfe von metallorganischen Cobalt- oder Rhodiumverbindungen homogen katalysiert. In der erdachten Propanolsynthese beschreibt die Hydroformylierung die Synthese von Propanal aus C₂H₄ mit CO und H₂ über einen heterogenen Katalysator.



Da die Hydroformylierung meist homogen katalysiert abläuft, erfolgt zuerst ein Blick auf homogen-katalysierte Systeme, bevor heterogen-katalysierte Ansätze vorgestellt werden.

Homogene Hydroformylierungskatalysatoren bestehen in der Regel aus einem Übergangsmetall (M), welches Metall-Carbonylhydrid-Bindungen ausbildet [54]. Des Weiteren können die Katalysatoren mit Liganden ausgestattet sein.



Für das Zentralatom kommen folgende Übergangsmetalle in absteigender Aktivität in Frage [55]: Rh >> Co >> Ir, Ru > Os > Pt > Pd > Fe > Ni. Zwar ist diese Auflistung nur für homogene Katalysatoren gültig, gibt aber einen ersten Einblick in mögliche Metalle für geträgerte Metalloxidkatalysatoren. Immerhin wurde die Hydroformylierung erstmals über einen heterogenen Katalysator während der Fischer-Tropsch (FT)-Synthese beobachtet, als 1938 Otto Roelen das entstandene Ethylen aus der FT-Synthese in den Reaktor zurückführte und dabei Propanal entstand [56].

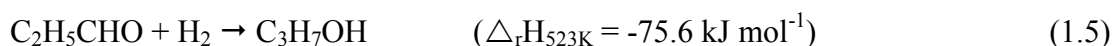
Heterogenkatalysierte Ansätze zur Hydroformylierung weisen hauptsächlich Rh- und Co-haltige Katalysatoren auf [57-64]. Marin *et al.* zeigen die Hydroformylierung von Ethylen mit Hilfe von Rh/Al₂O₃ und Co/Al₂O₃ sowie einen bimetallichen Rh-Co/Al₂O₃ Katalysator bei 473 K und 2 MPa [58]. An allen Katalysatoren wird mit einem äquimolaren C₂H₄/CO/H₂-Gemisch neben Propanal noch Propanol, aber hauptsächlich Ethan, hergestellt. Rh/SiO₂ Katalysatoren zeigen unter vergleichbaren Bedingungen ein ähnliches Produktspektrum, wobei C₂H₆ das Hauptprodukt bleibt [62]. An diesen Katalysatoren durchläuft die Hydroformylierungsaktivität ein Maximum bezogen auf die Größe der Rh-Partikel bei 5 nm. Weiterhin wird über Katalysatoren referiert, in denen homogene Rh-Komplexe auf einen Metalloxidträger verankert werden [60, 61]. Die Hydroformylierung mit Ethylen funktioniert ebenfalls an Co/SiO₂ Katalysatoren [59, 64]. Die Aktivität dieser Katalysatoren hängt von der

Art der Präparation der Katalysatoren (z.B. Ausgangsmaterialien, Beladung) ab, gleichwohl bleibt in allen Fällen Ethan das Hauptprodukt.

Erste mechanistische Untersuchungen an Rh/Al₂O₃ zeigen den Reaktionsablauf an heterogenen Katalysatoren [65]. Dabei wird C₂H₄ in eine H-Rh-Bindung inseriert, wodurch Rh-CH₂-CH₃ (Rh-Ethyl) entsteht. In dieser adsorbierten Ethylspezies erfolgt die Insertion des CO zum Rh-CO-CH₂-CH₃. Der letzte Schritt, die Desorption des Propanals durch Hydrierung mit Rh-H, ist gleichzeitig der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Weiterhin werden über Au/Co₃O₄ Katalysatoren für die Hydroformylierung von Olefinen berichtet [66]. Dabei wird postuliert, dass die Au-Nanopartikel (Au NP) durch H₂-Dissoziation adsorbierte H-Spezies zur Verfügung stellen, welche durch den Spillover-Effekt auf das reduzierte Co übertragen werden, an welchem die Hydroformylierung abläuft. Der restliche Mechanismus ist dem obigen identisch, welcher ausschließlich an der reduzierten Co-Oberfläche stattfindet.

1.2.4 Hydrierung des Propanals zum Propanol

Der letzte Schritt zum Propanol ausgehend vom Propanal ist dessen Hydrierung mit H₂. Diese Reaktion sollte unabhängig von der Wahl des Katalysators sehr schnell ablaufen, sofern noch genügend Wasserstoff am Ende der Reaktionskaskade bereit steht. Im Falle einer unvollständigen Hydrierung des Propanals zum Propanol könnte das gewonnene Propanal durch z.B. Rektifikation vom Propanol abgetrennt werden. Propanal findet ebenfalls ein breites Anwendungsspektrum [67].



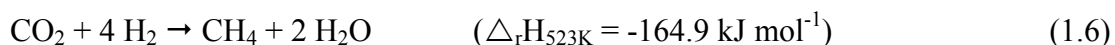
Die Metalle Pt, Pd und Rh sind für die selektive heterogen-katalysierte Hydrierung des Propanals bekannt [68-71]. In Hinblick auf die Ergebnisse aus der Literaturrecherche für die RWGS-Reaktion und der Hydroformylierung ist die Hydrierung von ungesättigten Aldehyden und Ketonen zu ebenfalls ungesättigten Alkoholen an Gold-Nanopartikeln von Interesse [72, 73]. In der Hydrierung von Citral zum Nerol bzw. zu seinem isomer Geraniol wird über hohe Umsätze (90 %) bei sehr hohen Selektivitäten (> 95 %) mittels eines Au/Fe₂O₃ Katalysator bei milden Bedingungen berichtet [74]. Über die selektive Hydrierung von gesättigten Aldehyden wird in der Literatur nicht referiert; dessen Hydrierung sollte dennoch mit hohen Ausbeuten ablaufen.

1.2.5 Mögliche Nebenreaktionen

Da es sich bei dem Reaktionsgemisch aus CO₂, H₂ und C₂H₄ um ein ternäres Gemisch handelt, können diverse Nebenreaktionen auftreten. Einzig eine Reaktion von CO₂ mit C₂H₄ ist thermodynamisch unwahrscheinlich, zumindest bei den milderen Reaktionsbedingungen, welche für die Propanolsynthese benötigt werden (siehe Kapitel 1.2).

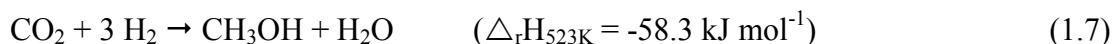
Schema 1-1 beschreibt eine Vielzahl der möglichen Nebenreaktionen ausgehend von der Hydrierung von CO₂. CO wird hierbei nicht als Nebenprodukt sondern als nötiges Intermediat betrachtet. Andere plausible Reaktionen zu Nebenprodukten könnten sein:

CO₂-Hydrierung zu CH₄: Die Methanisierung von CO₂, auch als Sabatier-Prozess bekannt, ist die thermodynamisch bevorzugte Reaktion ($\Delta_r G_{523K} = -113.5 \text{ kJ mol}^{-1}$) bei der Hydrierung von CO₂ und somit die wahrscheinlichste Nebenreaktion.



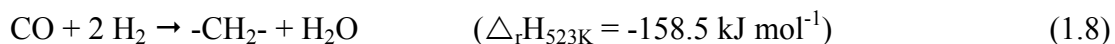
Die Metalle der VIII-Nebengruppe geträgert auf verschiedenen Metalloxiden (z.B. SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, ZrO₂ und CeO₂) sind aktiv für diese Reaktion [11, 75]. Insbesondere Ni-basierende [76-79] und Ru-basierende [80-82] Katalysatoren besitzen eine hohe Aktivität.

CO₂-Hydrierung zu Methanol: Diese Reaktion stellt eine Alternative zur Synthese von Methanol aus CO dar [83] und findet erste industrielle Anwendungen [21].



Cu-haltige Katalysatoren auf verschiedenen Trägern (z.B. ZrO₂) oder mit verschiedensten Dopanten (z.B. Cr, Zr, ZnO) katalysieren die Methanolsynthese [11, 84-86]. Die Wahl des Promoters und des Trägers beeinflussen die Formierung und Stabilisierung der aktiven Zentren sowie die Acidität des Katalysators [87] und damit die Aktivität.

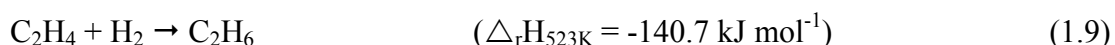
CO₂-Hydrierung zu Alkanen/Olefinen: In diesem Zusammenhang ist weniger die direkte Hydrierung von CO₂ zu Alkanen oder Olefinen gemeint, sondern die durch das *in situ* produzierte CO mögliche FT-Synthese und die daraus resultierenden Nebenprodukte.



Für die Fischer-Tropsch-Synthese mit CO₂ anstelle von CO kommen Co-haltige [88-90] und Fe-haltige Katalysatoren [90-93] in Frage. Durch den Wechsel des Reaktanten ändert sich das Produktspektrum. Co-haltige Katalysatoren fungieren unter diesen Bedingungen eher als Methanisierungskatalysatoren [88, 94]. Die CO₂-Hydrierung an Fe-haltigen Katalysatoren verläuft zweistufig; zuerst erfolgt die RWGS-Reaktion und anschließend die FT-Synthese

[95]. In diesem Zusammenhang wird häufig über Kalium als Promoter berichtet [91, 92, 96], welcher den Umsatz an CO₂ und gleichzeitig den Olefinanteil im Produktstrom erhöht [97]. In Bezug auf die geplante Propanolsynthese aus CO₂, C₂H₄ und H₂ könnte somit eine Kalium-dotierung die Aktivität erhöhen und eine mögliche Hydrierung des Ethylens unterdrücken.

C₂H₄-Hydrierung zu C₂H₆: Die Hydrierung von Ethylen zum Ethan ist im Vergleich zu den anderen Nebenreaktionen eine sehr schnelle Reaktion. Hohe Drücke, wie sie für die Hydroformylierung benötigt werden, fördern die Hydrierung von Ethylen. Daher sollte diese Nebenreaktion durch die Wahl eines geeigneten Katalysators unterdrückt werden.



Ansätze zur Unterdrückung der C₂H₄-Hydrierung bietet die selektive Hydrierung von Acetylen. Hierbei sollen Spuren von Acetylen aus dem Ethylen zum Selbigen hydriert werden, ohne dabei Ethan zu produzieren [98-100]. Am häufigsten werden Pd-haltige Katalysatoren verwendet, welche mit weiteren Additiven (z.B. Ag, Ni, Cu, Pb, Cr, Ti und K) versehen sind [101-104]. Technisch läuft die Hydrierung von Acetylen bei tiefen Temperaturen (298 – 373 K) und meist kleinen H₂-Partialdrücken ab [105]. In Hinblick auf die Propanolsynthese aus CO₂ sind Au/Al₂O₃ Katalysatoren zu erwähnen, welche bei 523 K kein Ethan aus Ethylen produzieren [106]. Erst ab 573 K setzt dieser Prozess ein. Als Grund hierfür wird die schwache Wechselwirkung des C₂H₄ mit dem Katalysator genannt, während C₂H₂ fast irreversibel adsorbiert. Auch Au/CeO₂ zeigt ein ähnliches Verhalten, an welchem die Hydrierung von Ethen bei 573 K einsetzt [107].

Eine weitere Alternative zur Unterdrückung der Hydrierung von Ethylen an Pt- und Pd-haltigen Katalysatoren ist der Zusatz von CO zum Reaktionsgemisch [104, 108-111]. Dabei blockiert CO die Ethylen-Adsorptionszentren, allerdings verringert sich dieser Effekt nach Erreichen der Desorptionstemperatur von CO (ca. 400 K) [108].

Mechanistisch läuft die Hydrierung von Ethylen über den Horiuti-Polanyi-Mechanismus ab [112], welcher über die Jahre modifiziert wurde [113, 114] (Abbildung 1-1). Zuerst erfolgt eine dissoziative Adsorption von H₂ (**2**) gefolgt von einer schwachen π -Bindung des Ethylens (**3**). Aus diesen Beiden bildet sich die Ethyl-Oberflächenspezies (M-CH₂-CH₃) durch Insertion des π -adsorbierten Ethylen in die M-H Bindung (**4**). Diese reagiert mit weiterem adsorbiertem, atomarem Wasserstoff zum Ethan (**5**). Weiterhin können Ethylidyne-Spezies (M₃≡C-CH₃) auf der Oberfläche des Metalls identifiziert werden (**1**) & (**6**), welche nicht direkt an der Reaktion teilnehmen [115].

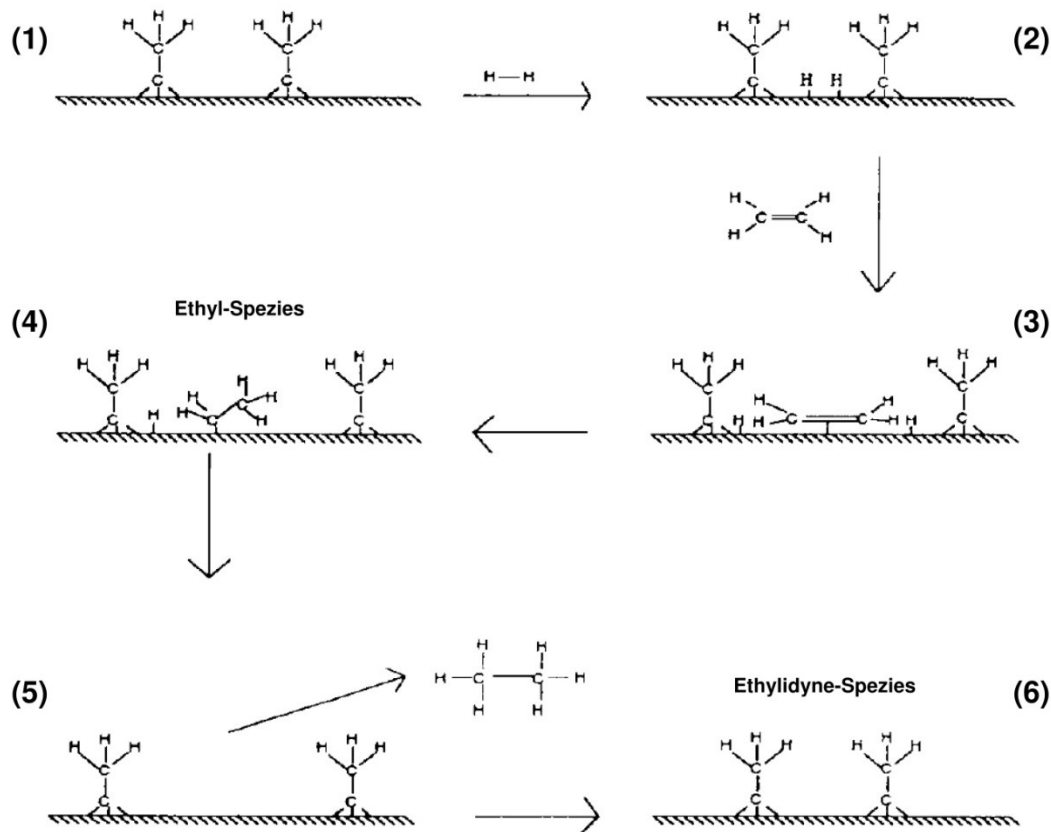


Abbildung 1-1 Horiuti-Polanyi-Mechanismus zur Hydrierung von C_2H_4 zum C_2H_6 an heterogenen Katalysatoren (modifiziert nach [113]).

C_2H_4 -Oligomerisierung und andere Folgereaktionen: Einzig verbleibend ist die Reaktion des Ethens mit sich selber zum z.B. 1-Buten ($\Delta_f H_{523\text{K}} = -104.0 \text{ kJ mol}^{-1}$) [116]. Aufbauend auf dieser Dimerisierung kann durch die Hydrierung von 1-Buten auch *n*-Butan entstehen. Weiterhin denkbar wäre eine Hydroformylierung von C_4H_8 zum Pentanal und das daraus durch Hydrierung resultierende Folgeprodukt Pentanol. Weitere Nebenprodukte können C_6 -Kohlenwasserstoffe/Oxygenate sein, welche aus einer Dimerisierung des Propanals und/oder Propanols entstehen können. Analog zu den C_3 -Oxygenaten können aus den möglicherweise entstandenen C_5 -Oxygenaten weitere Nebenprodukte resultieren.

1.3 Industrielle Herstellung von 1-Propanol

1-Propanol wird industriell zweistufig bestehend aus der Hydroformylierung von C_2H_4 mit CO und H_2 zum Propanal und dessen Hydrierung zum 1-Propanol hergestellt [23, 117].

Der erste Schritt, die Hydroformylierung, erfolgt entweder über einen homogenen Rh-substituierten Triphenylphosphinkatalysator bei geringen Drücken (Hoechst Celanese Verfahren) oder über einen Co-basierten Katalysator bei höheren Drücken (Eastman Kodak Company Verfahren) [118]. Die Reaktionsbedingungen beim Verfahren mit dem geringeren Druck (Gesamtdruck $< 2.8 \text{ MPa}$) sind 363 – 403 K und Partialdrücke von $p(\text{CO}) < 380 \text{ kPa}$

und $p(\text{H}_2) < 1.4 \text{ MPa}$ sowie einem Rh-Gehalt im Katalysator von unter 500 ppm [119]. Bei der zweiten Alternative mit einem Co-basierten Katalysatoren beträgt der Druck 20 – 30 MPa bei 383 – 453 K und einem H_2/CO Verhältnis von 1:1 bis 1:2 [120]. Das gewonnene Propanal wird mit überschüssigem Synthesegas entfernt, bevor im nächsten Schritt das CO aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt wird, um eine Vergiftung des Hydrierkatalysators während der Propanalhydrierung zu vermeiden. Nebenprodukte sind höhere Aldolkondensationsprodukte und Aldehydtrimere [117].

Die Hydrierung des Propanals findet über heterogene Katalysatoren in der flüssigen Phase oder in der Gasphase statt. Reaktionsbedingungen für Letztere sind 383 – 423 K und 0.14 – 1.0 MPa bei einem H_2 -Überschuss von 20:1 bezogen auf Propanal [121, 122]. Es wird dabei zu 99.9 % umgesetzt mit Ausbeuten zu Propanol von $> 99 \%$. Die Katalysatoren bestehen aus Kombinationen von Cu, Zn, Ni und Cr. Alkali- und Übergangsmetalle verbessern die Selektivität [121]. Als Nebenprodukte treten Ethan, Dipropylether und Propionsäurepropylester auf.

1.4 Anwendungen für 1-Propanol

1-Propanol findet seine bedeutendste industrielle Anwendung als Lösungsmittel in der Produktion von Tinten, Farben, Kosmetika, Pestiziden oder Insektiziden [117]. Dabei wird entweder 1-Propanol direkt oder in Form von Acetatester- oder Glycolether-Derivaten eingesetzt.

Aktuelle Zahlen sind schwer zugänglich. Im Jahr 1988 wurden 75 % des produzierten 1-Propanol in den USA als Lösungsmittel verwendet [117]. Das entspricht einer Gesamtmenge von 63400 t dieses Alkohols. Im Vergleich dazu wurden in der EU 100000 t 1-Propanol verbraucht (Stand 1988). Die BASF setzte einen Großteil des produzierten Propanals in 1-Propanol für die Anwendung als Lösungsmittel in den oben aufgeführten Sparten um.

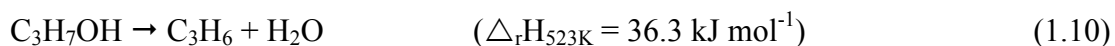
Ein weiterer Anwendungsbereich könnte als Treibstoff für Automobile sein. 1-Propanol überzeugt durch seine hohe Oktanzahl von 118 im Vergleich zu 109 für Methanol und besitzt zudem eine höhere Energiedichte (24 MJ l^{-1} gegen 16 MJ l^{-1}) [123]. Gleichzeitig ist Propanol weniger toxisch als Methanol. Die Produktion von 1-Propanol ist bisher zu kostenintensiv um diese Möglichkeit in Betracht zu ziehen. Durch effizientere Produktionsmethoden könnte Propanol Methanol als alternativen Treibstoff ablösen.

1.5 Synthese von Propylen aus CO₂

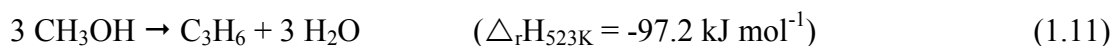
Zurzeit wird Propylen aus fossilen Brennstoffen z.B. durch das Steamcracken gewonnen [23]. Sollte diese Produktion nicht mehr kosteneffizient sein, könnten alternative Syntheserouten zum Propylen von Bedeutung werden. Daher werden in diesem Kapitel zwei unterschiedliche, auf CO₂-basierende Varianten für die Synthese von C₃H₆ miteinander verglichen:

- i. Synthese von Propanol aus CO₂, H₂ und C₂H₄ mit anschließender Dehydratisierung.
- ii. Methanolsynthese aus CO₂ mit anschließendem MTO-Prozess.

Für die erste Variante wurde bereits die Synthese von 1-Propanol auf der Basis von nachwachsenden Rohstoffen vorgestellt. Der zweite Teilschritt dieser Variante wäre die Dehydratisierung von 1-Propanol zum Propylen [124]. Diese Reaktion bzw. die Dehydratisierung von terminalen Alkoholen im Allgemeinen erfolgt über acide Katalysatoren (z.B. γ -Al₂O₃) [125].



Die zweite Variante besteht aus der Synthese von Methanol aus CO₂ mit anschließender Umsetzung im *Methanol-to-Olefins* (MTO) bzw. *Methanol-to-Propylene* (MTP)-Verfahren zum Alken [126-129]. Die Synthese von Methanol aus CO₂ wurde bereits als eine mögliche Nebenreaktion der Propanolsynthese aus CO₂ mit C₂H₄ und H₂ vorgestellt (Kapitel 1.2.5). Beim MTO-Verfahren wird Methanol über einen Zeolithen zum Zwischenprodukt Dimethylether umgesetzt, welches weiter zum Ethylen und Propylen reagiert [126].



Thermodynamisch ist die Synthese von Propylen aus CO₂ mittels Methanol als Intermediat ($3 \text{ CO}_2 + 6 \text{ H}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + 6 \text{ H}_2\text{O}$; $\Delta_r H_{523\text{K}} = -252.6 \text{ kJ mol}^{-1}$) gegenüber jene mit Propanol als Intermediat ($\text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 + 3 \text{ H}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + 2 \text{ H}_2\text{O}$; $\Delta_r H_{523\text{K}} = -129.7 \text{ kJ mol}^{-1}$) günstiger, allerdings hat das MTO-Verfahren einige Nachteile. So z.B. leiden die MTO-Katalysatoren unter einer starken Verkokung während der Katalyse und müssen regeneriert werden [126]. Des Weiteren fällt Propylen nicht selektiv an, da als Nebenprodukt auch Ethylen produziert wird [128].

Trotz der thermodynamisch schlechteren Ausgangssituation kann die Synthese von Propylen aus CO₂ mit Propanol als Intermediat rentabler sein, sofern der Katalysator für den ersten Teilschritt nicht mit der Zeit desaktiviert und zusätzlich eine hohe Aktivität und Selektivität zum Zielprodukt besitzt.

1.6 Zielsetzung

Das Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung von heterogenen Katalysatoren für die Synthese von Propanol aus CO_2 mit Ethylen und Wasserstoff in einem kontinuierlich betriebenen Reaktor. Dabei sollte der Katalysator folgende Anforderungen erfüllen:

- i. Unterstützung der Synthese von Propanol in der Gasphase,
- ii. hohe Selektivität zu Propanol sowohl auf der Basis von CO_2 als auch auf C_2H_4 ,
- iii. Langzeitstabilität und
- iv. hohe Ausbeute an Propanol bei beständig hohen $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ -Selektivitäten.

Faktoren wie Kosteneffizienz (Preise der aktiven Metalle) oder Komplexität der Synthese der Katalysatoren werden vorerst ausgeblendet. Somit sind der Erforschung von potentiellen Katalysatoren keine Grenzen gesetzt.

Zu der Entwicklung der Katalysatoren gehört auch die Charakterisierung der Katalysatoren, um die aktivitäts- und selektivitätsbestimmenden Faktoren auszumachen. Durch die Charakterisierung soll bestimmt werden, welche Merkmale für die Synthese von Propanol aus den Reaktanten notwendig sind, um somit gezielt die Katalysatoren in ihrer katalytischen Leistung zu steigern.

Weiterhin soll an den charakterisierten Katalysatoren das Reaktionsschema bzw. der Reaktionsablauf aufgeklärt werden. Die gewonnenen Erkenntnisse zum Mechanismus stellen zum einen die Grundlage für diese neuartige Syntheseroute dar, zum anderen können diese Daten für die zielgerichtete Weiterentwicklung der Katalysatoren dienen.

Ein weiteres Ziel ist die Bestimmung der optimalen Reaktionsbedingungen. Diese Optimierung der Reaktionsbedingungen zielt erneut auf die Steigerung der Aktivität und Selektivität. Zur Variation kommen u.a. in Frage: i) der Gesamtdruck, ii) die Temperatur, iii) das Verhältnis der Reaktanten zueinander (Partialdrücke) sowie iv) die Kontaktzeit. Das Reaktormodell soll ebenso wie die Reaktanten selbst nicht variiert werden. Für die Untersuchungen allgemein muss vorweg eine Apparatur auf die gewünschten Parameter modifiziert und validiert werden.

1.7 Lösungsweg

Da die Synthese von Propanol aus CO_2 , C_2H_4 und H_2 in der Literatur bisher nicht beschrieben wurde, wird in der vorliegenden Arbeit die folgende wissenschaftliche Strategie für die Entwicklung von geeigneten Katalysatoren und der Aufklärung der jeweiligen katalytischen Zusammenhängen angewandt:

- (1) Literaturanalyse über die RWGS-Reaktion und die Hydroformylierung von Olefinen zu Aldehyden als Grundlage für die Auswahl potentieller aktiver Metalle für die Herstellung von geträgerten Katalysatoren (**Kapitel 1**),
- (2) Screening der hergestellten Katalysatoren bezüglich ihrer Aktivität und Selektivität in der Propanolsynthese (**Kapitel 3**),
- (3) Verbesserung der Aktivität und Selektivität des effizientesten Systems aus dem Screening durch Einführung von Dopanten und Variation des Trägermaterials (**Kapitel 4+6**),
- (4) Mechanistische Untersuchungen mit Hilfe von sich ergänzenden Analysenmethoden zur Aufklärung des Reaktionsschemas der Propanolbildung und zur Identifizierung der Katalysatoreigenschaften, die sowohl die Aktivität als auch die Selektivität beeinflussen (**Kapitel 5**),
- (5) Katalytische Untersuchungen zum Einfluss der Temperatur und Partialdrücken von CO_2 und C_2H_4 auf die Propanolsynthese (**Kapitel 7**).

In Ergänzung zu den oben genannten Punkten soll noch eine (Weiter-)Entwicklung von geeigneten Synthesevorschriften für die Herstellung der jeweiligen Katalysatoren, welche nach Bedarf für die jeweiligen Systeme angepasst werden sollen, durchgeführt werden. Des Weiteren erfolgt der Auf- bzw. Umbau einer geeigneten Anlage, in welcher die katalytischen Untersuchungen der Katalysatoren ablaufen soll (**Kapitel 2**).

Für die Charakterisierung der Proben und der Untersuchung des Reaktionsschemas wird auf Standardpraktiken zur physikalisch-chemischen Analyse der heterogenen Katalysatoren zurückgegriffen. Diese sind u.a. BET, ICP-OES, REM, STEM mit EDA, XPS und XRD. Darüber hinaus werden auch speziellere Techniken angewendet, wie z.B. *in situ* FTIR-Experimente, *in situ* UV-vis-Experimente oder zeitaufgelöste Pulsexperimente im TAP-Reaktor.

Abschließen wird die Arbeit mit einer **Zusammenfassung** in Form eines Vergleichs der gewonnenen Ergebnisse und Erkenntnisse sowie einem **Ausblick** auf mögliche Weiterentwicklungen und Anwendungen.

2 Experimenteller Teil

2.1 Synthese der geträgerten Katalysatoren

2.1.1 Herstellung der Co- und Cu-haltigen Katalysatoren

Die Imprägnierung vom Trägermaterial (SiO_2) mit unterschiedlichen Übergangsmetallen (Co, Cu) erfolgte über die *Incipient Wetness Impregnation* (IWI) [130]. Exemplarisch für alle in dieser Arbeit verwendeten Trägermaterialien gilt: Bei der IWI-Methode wird das Volumen an Imprägnierlösung benötigt, welches gerade dazu ausreicht, die Poren des Trägers zu füllen. Da dieser Wert von der Art des Metalloxid-Trägers (M_xO_y) abhängt, musste er für jeden einzelnen Träger bestimmt werden. Dazu wurde tropfenweise Wasser auf eine definierte Menge an Trägermaterial gegeben, bis der Träger vollgesaugt und so gerade überschüssiges Wasser zu sehen war. Die Gewichts Differenz gab Auskunft über die benötigte Wassermenge. Diese trägerspezifischen Werte sowie die verwendeten Chemikalien während der jeweiligen Synthese sind im Anhang A-1 aufgelistet. In dieser definierten Menge an dest. Wasser wurde das Metallsalz des jeweiligen gewünschten Metalls gelöst. Die Menge des Metallsalzes richtete sich nach der finalen Beladung des aktiven Metalls. Die Imprägnierung erfolgte in einem Vortexmischer (Desyre Mix, Fa. Zinsser Analytic) bei 800 rpm und Raumtemperatur (RT). Die Metallsalzlösung wurde schrittweise zum Trägermaterial, welches sich in einem Polypropylenbehälter befand, zugegeben. Anschließend wurden die Katalysatorvorstufen im Vortexmischer bei 800 rpm und 353 K für 10 h getrocknet. Für eine zusätzliche Imprägnierung der Katalysatorvorstufen mit einem Promoter wurde dieses Verfahren mit dem jeweiligen Alkalimetallnitrat wiederholt. Abschließend erfolgte die Kalzinierung bei 573 K für 12 h (Aufheizrampe 3 K min^{-1}) für die Co-haltigen bzw. bei 773 K für 5 h (Aufheizrampe 2 K min^{-1}) für die Cu-haltigen Katalysatoren. Die nominale Co-Beladung lag jeweils bei 4 % g/g, die von Cu bei 10 % g/g. Nominale K-Konzentrationen variierten von 1 bis 5 % g/g. Die Katalysatoren wurden $a\text{K}-b\text{Cu}/\text{M}_x\text{O}_y$ benannt, wobei a und b die Konzentration von K bzw. Cu oder Co in Massenanteilen (% g/g) entsprechen.

2.1.2 Herstellung der Au-haltigen Katalysatoren

Alle Gold-haltigen Katalysatoren wurden durch die Fällung von $\text{Au}(\text{OH})_3$ aus HAuCl_4 hergestellt. Sofern die Katalysatoren mit einem Promoter modifiziert wurden, erfolgte dieser Schritt über die IWI-Methode (siehe Kapitel 2.1.1). Dieser Ablauf der Präparation wurde im Laufe der Arbeit nicht verändert, jedoch wurden einzelne Parameter innerhalb dieses

Prozesses in Hinblick auf die katalytische Leistungsfähigkeit und der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse optimiert. Des Weiteren benötigten unterschiedliche Trägermaterialien physikalisch-chemisch angepasste Synthesebedingungen. Aus diesem Grund gibt es leicht variierende Präparationsvorschriften für die unterschiedlichen Katalysatoren.

Allgemeingültig ist die Nomenklatur der (dotierten) Au-haltigen Katalysatoren. Da die nominale Beladung der Au-Katalysatoren konstant bei 2 % g/g lag, wurden die Katalysatoren $\text{Au/M}_x\text{O}_y$ abgekürzt. Ausnahme bildeten die Katalysatoren mit unterschiedlichen Au-Beladungen. In diesen Katalysatoren wurde die Beladung b in Massenanteilen (% g/g) mit in den Namen aufgenommen ($b\text{Au/M}_x\text{O}_y$). Im Falle einer Dotierung mit Alkalimetallen (K oder Cs) erweitert sich der Name des Katalysators zu z.B. $a\text{K-Au/M}_x\text{O}_y$, wobei a die Beladung des jeweiligen Alkalimetalls in Atome nm^{-2} angibt. Bei TiO_2 als Trägermaterial muss zwischen zwei unterschiedlichen Modifikationen unterschieden werden, weswegen diese Katalysatoren einen weiteren Zusatz am Ende des Namens in Bezug auf ihre Konfiguration bekommen (*_r für TiO_2 Rutil; *_a für TiO_2 Anatas). Fällungen mit NH_3 bekommen keinen weiteren Zusatz im Namen, Fällungen mit Harnstoff oder Magnesiumcitrat + NH_3 die Zusätze *_HS bzw. *_MC.

2.1.2.1. Fällung von Au auf unterschiedlichen Trägermaterialien

Gefahrenhinweis: Bei der Fällung von HAuCl_4 mit konzentrierter NH_3 -Lösung können unter Umständen explosive Verbindungen entstehen [131]. Dies bezieht sich aber nur auf die getrockneten Materialien nach der Fällung bzw. nach der Trocknung. Die getrockneten Vorstufen sollten mit höchster Vorsichtigkeit gehandhabt und unter keinen Umständen im warmen Zustand weiterverarbeitet oder verwendet werden. Nach der Kalzinierung können die Katalysatoren als ungefährlich betrachtet werden.

$\text{Au/M}_x\text{O}_y$ und (K-)Au/ TiO_2 _a: An Hand dieser Synthesevorschrift wurden Katalysatoren mit unterschiedlichem Fällungsreagenz und Trägermaterial sowie unterschiedlicher Au-Beladung erstellt. Die Kaliumdotierung fand nur an Au/TiO_2 _a Katalysatoren, welche über die Fällung mit einer NH_3 -Lösung hergestellt wurden, statt.

Fällung mit einer NH_3 -Lösung [132]: Die Trägermaterialien wurden vor dem Gebrauch bei 773 K für 8 h kalzinert. 2 g Trägermaterial wurden in 200 ml dest. Wasser suspendiert und für kurze Zeit weiter gerührt. Anschließend wurde die wässrige Chloridogoldsäure (Tetrachloridgold(III)-säure; HAuCl_4) mit einer Mikroliterpipette dazugegeben, so dass die jeweilige finale Au-Konzentration erzielt wurde. (Die Dichte der wässrigen Chloridogoldsäurelösung wurde für jede Charge durch mehrmaliges Wiegen eines definierten Volumens

der Säure neu berechnet.) Die erhaltene Lösung wurde für weitere 30 min bei RT gerührt. Anschließend erfolgte die Fällung (*Deposition Precipitation*, DP) mit 25 %iger NH_3 -Lösung, welche tropfenweise und unter Rühren direkt zur Lösung gegeben wurde, bis der pH-Wert bei 11 lag. Die Lösung wurde zum Altern weitere 10 min gerührt. Danach wurde die Lösung über eine feine Fritte filtriert und der Feststoff mehrmals mit kaltem dest. Wasser gewaschen, bis im Filtrat kein Niederschlag bei der Zugabe einiger Tropfen einer AgNO_3 -Lösung auftrat. Die Katalysatorvorstufen wurden im Trockenschrank bei 373 K für 16 h getrocknet. An dieser Stelle erfolgte die optionale Imprägnierung mit 1 – 3 % g/g Kalium (Kapitel 2.1.2.2). Die Katalysatorvorstufen wurden bei 473 K für 4 h (Aufheizrampe 3 K min^{-1}) kalziniert und abschließend gepresst, gemörsert und gesiebt, um eine Korngrößenverteilung von 250 – 450 μm zu erhalten.

Fällung mit Harnstoff [132]: Die Präparation der Katalysatoren mit Harnstoff ($\text{Au/TiO}_2\text{_a_HS}$) war ähnlich der mit einer NH_3 -Lösung als Fällungsreagenz mit folgenden Einschränkungen: Anstelle der NH_3 -Lösung wurde nach 30 min des Rührens 1 g Harnstoff in die Lösung gegeben. Innerhalb von 4 h Rühren bei 353 K färbte sich die Lösung von gelb nach orange. Nach dem Filtrieren wurde der Feststoff mit 323 K warmem dest. Wasser mehrmals gewaschen. Trocknung und Kalzinierung war wieder identisch mit der Präparation von (K-)Au/TiO₂_a (s.o.).

Fällung mit einer NH_3 -Lösung mit Magnesiumcitrat als Zusatz [133]: Auch die Präparation von Au/TiO₂_a_MC basierte auf der Präparation von (K-)Au/TiO₂_a mit einem Zusatz: Nach dem 30 minütigen Rühren erfolgte die Zugabe einer gesättigten Magnesiumcitrat-Lösung (4 g $\text{Mg}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ in 100 ml dest. Wasser). Die Mischung wurde weitere 10 min gerührt bevor die Fällung mit NH_3 stattfand.

(Cs-)Au/TiO₂_a: Die Präparation von Au/TiO₂_a als Vorstufe für die Cs-Au/TiO₂_a Katalysatoren variiert leicht von der für (K-)Au/TiO₂_a mit einer NH_3 -Lösung. Während dieser Synthesen wurde dauerhaft ein pH-Meter (GMH 3530, Fa. Greisinger) mit einer Mettler Toledo InLab[®] 423 Elektrode installiert, um die pH-Wert Änderungen zu beobachten. 2 g des kalzinierten und gemörserten TiO₂_a wurden in 200 ml dest. Wasser in einem Becherglas suspendiert und nach kurzer Zeit des Rührens die Chloridogoldsäure für eine nominale Au-Beladung von 2 % g/g hinzugefügt. Die Menge an HAuCl_4 wurde je nach Cs-Beladung angepasst. Nach 30 min Rühren (pH 2.4) wurden 0.5 ml NH_3 -Lösung (25 %ig) langsam über die Becherglaswand mit einer Milliliter Pipette in die Suspension gegeben und für weitere 10 Minuten gerührt (pH 10.2). Danach wurden die Katalysatorvorstufen abfiltriert, mehrmals gewaschen und bei 353 K für 16 h getrocknet. Nach der Imprägnierung mit 1 –

13 % g/g Cs (Kapitel 2.1.2.2) wurden die jeweiligen Katalysatoren bei 573 K für 4 h (Aufheizrampe 3 K min^{-1}) kalziniert und abschließend gepresst und gemörsert, um eine Korngrößenverteilung von 250 – 450 μm zu erhalten.

(K-) & (Cs-)Au/TiO₂_r: Diese Katalysatorsysteme wurden basierend auf der Vorschrift für (Cs-)Au/TiO₂_a mit folgenden Einschränkungen hergestellt: Auf Grund der Sinterung von TiO₂ Rutil-Partikeln bei höheren Temperaturen [134] wurde TiO₂_r Rutil vor dem Einsetzen in der Synthese nicht kalziniert, aber wie zuvor gemörsert ($< 250 \mu\text{m}$). Die finale Kalzinierung nach Cs- (1 – 13 % g/g) oder K- (1 – 4 % g/g) Imprägnierung fand bei 473 K für 4 h (Aufheizrampe 3 K min^{-1}) statt.

(K-)Au/SiO₂: Die Fällung von Au auf SiO₂ ist auf Grund dessen hydrophoben Charakters schwieriger im Vergleich zu den vorherigen Systemen [135], wodurch eine vollständige Fällung des Goldes problematisch sein kann. Neben einer Serie, welche identisch zu (K-)Au/TiO₂_a hergestellt wurde, gab es eine zweite Serie mit folgenden Änderungen: Zum einen wurde die Suspension aus dest. H₂O, SiO₂ und HAuCl₄ bei 343 K für 1 h gerührt, ehe sie für die Fällung mit der NH₃-Lösung (25 %ig) wieder auf RT abgekühlt wurde. Zum anderen wurden diese Katalysatoren nach der Goldfällung bzw. vor der Dotierung mit KNO₃ bei 523 K kalziniert. Diese Katalysatoren erhielten die zusätzliche Bezeichnung *_IK (intermediäre Kalzinierung), da sie an zwei unterschiedlichen Zeitpunkten kalziniert wurden.

2.1.2.2. Imprägnierung von Au-haltigen Katalysatorvorstufen mit Alkalimetallen

Die Imprägnierung mit Alkalimetallen (Cs, K) erfolgte mittels der IWI, welche bereits für die Synthese der Co- und Cu-basierten Katalysatoren angewandt wurde (Kapitel 2.1.1). Das Alkalinitrat wurde in der für die komplette Benetzung der Trägeroberfläche benötigten Menge an Wasser gelöst und schrittweise zu dem Au/M_xO_y Katalysator bei 800 rpm und Raumtemperatur gegeben. Anschließend wurden die Katalysatorvorstufen im Vortexmischer bei 353 K für 10 h getrocknet. Die weitere Behandlung wird im jeweiligen Abschnitt erklärt.

2.2 Charakterisierungsmethoden

2.2.1 Physikalisch-chemische Charakterisierung der Katalysatoren

Der Metallgehalt von Au, Co, K und Mg in den kalzinierten Katalysatoren wurde mit Hilfe der optischen Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) in einem Varian 715 Emissionsspektrometer bestimmt.

Die spezifischen Oberflächen nach Brunauer-Emmet-Teller (S_{BET}) [136] der Katalysatoren (Frische (Kalzinierte) bzw. Gebrauchte nach dem Experiment) und der reinen Träger-

materialien wurden mit einer BELSORP-mini II (Fa. BEL Japan, Inc.) bestimmt. Die porösen Materialien wurden bei 473 K für 2 h im Vakuum vorbehandelt. Anschließend wurde die Adsorptions-Isotherme durch N₂-Physisorption bei 77 K und einem relativen Druckbereich von $0.05 < P/P^0 < 0.30$ aufgenommen.

Die Analyse der Oberflächenmorphologie von TiO₂-basierenden Katalysatoren erfolgte mit einem Rasterelektronenmikroskop (JSM-7401F, Fa. JEOL) bei 10.0 kV. Zusätzlich war dieses Mikroskop mit einem energiedispersiven Röntgenspektrometer (AXS XFlash® 4030, Fa. Bruker) für die Analyse der elementaren Zusammensetzung ausgestattet.

Für die Bestimmung der Größe der Metallpartikel von Au und Co auf der Trägeroberfläche sowie der Verteilung der Metallatome(-cluster) wurden bei 200 kV mit einem Rastertransmissionselektronenmikroskop (JEM-ARM200F, Fa. JEOL)(engl. *scanning transmission electron microscope*, STEM) hochauflösende Aufnahmen der Katalysatoren erstellt. Die Aberrationskorrektur erfolgte mit einem CESCOR (Fa. CEOS). Für die chemische Analyse war ein energiedispersives Röntgenspektrometer (JED-2300, Fa. JEOL) verbaut. HAADF-(engl. *high-angle annular dark field*) und ABF-(engl. *annular bright field*) STEM-Messungen wurden bei einer Brennweite von ca. 0.13 nm und einem Einstrahlwinkel von 30 – 36° durchgeführt. Der Katalysator wurde ohne weitere Vorbehandlung auf ein Cu-Gitter (Maschenweite 300), welches mit durchlöcherter Kohlenstoff versehen war, geträgert und anschließend ins Mikroskop platziert. Für die Abschätzung der Größe der Au NP wurden mindestens 100 Partikel mit dem Programm ImageJ [137] ausgewertet.

Röntgendiffraktogramme zur Bestimmung von durchschnittlichen Kristallitgrößen von Au (38.2°), Co (44.1°) und TiO₂ (24.5°, 36.1° und 54.3°) sowie der Phasenzusammensetzung wurden mit einem Pulverdiffraktometer (X'Pert Pro, Fa. Panalytical), welches als Reflektionsgerät im Theta/Theta-Modus betrieben wurde, gemessen. Als Strahlungsquelle diente eine Cu-Röntgenröhre (40 kV, 40 mA). Die Diffraktogramme wurden bei Bragg-Winkeln (2θ) von 5° – 80° aufgezeichnet. Das Programm WINXPow (Fa. STOE&CIE) sowie die Pulverdatenbank PDF-2 des ICDD (engl. *International Centre of Diffraction Data*) wurden für die Identifizierung der kristallinen Phasen verwendet. Kristallitgrößen (d) wurden über die Scherrer-Gleichung bestimmt (Gleichung (2.1) [138]).

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{B(2\theta) \cdot \cos(\theta)} \quad (2.1)$$

wobei K der Scherrer-Formfaktor ($K \approx 1$), λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung und $B(2\theta)$ die volle Halbwertsbreite des gewünschten Reflexes sind.

Der Oxidationszustand der Metalle Au (Au4f-Peak) und Cs (Cs3d-Peak) vor und nach dem Experiment wurden mit Hilfe der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) an einem Spektroskop (VG ESCALAB 220iXL, Fa. VG Scientific) mit monochromatischer Al-K α -Strahlung ($E = 1486.6$ eV) bestimmt. Die Peaks wurden an eine Gauß-Lorentz-Kurve angepasst. Die Elektronenbindungsenergie wurde auf das C1s Signal (284.8 eV) bzw. auf das Ti2p $_{3/2}$ Signal (438.8 eV) bezogen.

2.2.2 *In situ* FTIR-Messungen an (K-)Au/TiO $_2$ _a

Zur Analyse der adsorbierten Oberflächenspezies während der Reaktion wurde die *in situ* FTIR (Fourier-Transform-Infrarot)-Spektroskopie in einem Nicolet 6700 (Fa. Thermo Scientific) verwendet. Das FTIR-Spektrometer wurde mit einer am LIKAT entwickelten Reaktionszelle mit CaF $_2$ -Fenstern und einem Gasdosierungssystem erweitert. Die pulverartige Probe wurde zu einem sich selbst tragenden Wafer mit einem Durchmesser von 20 mm und einem Gewicht von 50 mg gepresst. Alle Spektren wurden mit einer Auflösung von 4 cm $^{-1}$ aufgenommen.

Vor jeder FTIR-Messung wurde die jeweilige Probe in einem He-Strom (50 ml min $^{-1}$) bei 473 K für 30 min ausgeheizt. Anschließend wurde die Zelle für 5 min mit einem Gemisch aus CO $_2$ und He (10 ml min $^{-1}$ CO $_2$ in 60 ml min $^{-1}$ He) bei derselben Temperatur gespült und dann für 60 min verschlossen. In den nächsten 10 min wurde die Zelle mit He gespült, um das vorherige Gasgemisch vor der Messung zu entfernen. Danach wurde ein Gemisch aus H $_2$ und He (10 ml min $^{-1}$ H $_2$ in 60 ml min $^{-1}$ He) zum Spülen der Zelle für 5 min verwendet bevor die Zelle für weitere 60 min verschlossen wurde. Nach dieser reduktiven Behandlung des Katalysators erfolgte eine erneute Spülung der Zelle für 10 min mit He, gefolgt von der fünfminütigen Spülung mit einem Gemisch aus CO $_2$ /H $_2$ /C $_2$ H $_4$ /He = 1:1:1:4 (70 ml min $^{-1}$ Gesamtstrom). Der Katalysator wurde für 60 min diesem Gemisch unter statischen Bedingungen ausgesetzt bevor die Zelle ein letztes Mal mit He für 10 min gespült wurde. FTIR-Spektren wurden nach jeder spezifischen Behandlung inklusive dem Spülen mit He aufgenommen.

Zur Identifikation der Adsorbate in den FTIR-Spektren wurden Referenzchemikalien in den Eduktgasstrom aufgenommen, auf dem Katalysator absorbiert und FTIR-Spektren davon aufgezeichnet. Dafür wurde eine frische Probe bei 473 K für 30 min in einem He-Strom (50 ml min $^{-1}$) ausgeheizt, gefolgt von einem H $_2$ -Strom für 60 min. Abschließend wurde die Zelle für 10 min mit He gespült. Für die Adsorption des Propanals wurde ein Gasgemisch aus CO $_2$ und He (10 ml min $^{-1}$ CO $_2$ in 60 ml min $^{-1}$ He) durch einen Sättiger, welcher mit Propanal

gefüllt war und bei Atmosphärendruck operierte, geleitet und in die Zelle eingespeist. Die Adsorption auf dem Katalysator erfolgte nach dem oben beschriebenen Verfahren. Das bereinigte Adsorptionsspektrum ergab sich aus der Subtraktion des Spektrums nach der Vorbehandlung mit dem Spektrum nach der Propanal-Adsorption und des Spülens mit He.

2.2.3 *In situ* UV-vis-Reduktions-/Oxidationsexperimente

Das Oxidations- bzw. Reduktionsverhalten der frischen aber kalzinierten Cs-Au/TiO₂-a Katalysatoren wurde mittels der *in situ* UV-vis-Spektroskopie überprüft. Dazu wurde eine am LIKAT entwickelte 5-Kanal-Apparatur mit Quarzreaktoren verwendet, in der jeder Reaktor mit einem Glasfaser-UV-vis-Spektrometer (AvaSpec, Fa. Avantes) mit einer DH-2000 Deuterium-Halogen-Lichtquelle und einem CCD (engl. *charge-coupled device*)-Sensor ausgestattet war [139]. BaSO₄ wurde als Standard verwendet (Weißabgleich). Jede Hochtemperatur-UV-vis-Sonde, bestehend aus sechs Glasfaserkabeln für das Bestrahlen der Probe und einem für das Lesen der Reflektion (R), befand sich im Reaktorofen senkrecht zum Quarzreaktor. Im Gegensatz zu herkömmlichen Edelstahlreaktoren mit einem Fenster aus Quarz bestanden die Reaktoren hier komplett aus Quarz, welche sich für die spektrometrischen Untersuchungen eigneten.

Für die Messung wurde der frische Katalysator in den Quarzreaktor gefüllt und im N₂-Strom (13.3 ml min⁻¹) bei 0.12 MPa auf 523 K erhitzt. Anschließend wurde der N₂-Strom durch ein Gemisch aus 25 % v/v H₂ in N₂ bei gleichbleibendem Fluss ersetzt und gleichzeitig ab diesem Zeitpunkt jede 30 s ein UV-vis-Spektrum aufgenommen. Nach 2 h wurde der Reaktor für 10 min mit N₂ gespült (13.3 ml min⁻¹). Abschließend erfolgte die Oxidation in einem Gemisch aus 25 % v/v O₂ in N₂ unter denselben Bedingungen wie für die Reduktion. Die UV-vis-Spektren wurden im Bereich von 200 – 800 nm aufgezeichnet. Für die Auswertung ist von Belang, dass die Position der UV-vis-Sonde, der Gesamtfluss, der Druck und die Temperatur nicht verändert wurden, so dass jede Änderung im UV-vis-Spektrum einzig auf Veränderungen des Katalysators deutete.

Die Darstellung der UV-vis-Spektren erfolgte als Kubelka-Munk-Funktion $F(R)$, beschrieben in Gleichung (2.2), mit R als Reflektion.

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (2.2)$$

2.2.4 Untersuchungen im TAP-Reaktor

Das Adsorptions-/Desorptionsverhalten von CO_2 , C_2H_4 und H_2 an unterschiedlichen Katalysatoren wurde im TAP-2 (engl. *temporal analysis of products*)-Reaktor untersucht. Diese Technik wurde 1988 von J.T. Gleaves *et al.* entwickelt [140, 141] und ist im Detail anderswo beschrieben [141, 142]. Die Analyse der Komponenten in der Gasphase erfolgte mit einem Quadrupol-Massenspektrometer (HAL RC 301, Fa. Hiden Analytical) direkt nach dem Reaktorausgang. Dabei konnten Änderungen von ausgewählten Massenfragmenten mit einer zeitlichen Auflösung von bis zu 100 μs detektiert werden.

Für die Untersuchungen wurden 70 mg des frischen Katalysators in den Quarzreaktor (i.D. = 6 mm, Länge = 40 mm) gefüllt. Der Katalysator wurde in der isothermalen Zone durch je eine Schicht aus Quarzpartikeln (Korngröße von 250 – 350 μm) oberhalb und unterhalb des Katalysatorbettes fixiert und bei Atmosphärendruck mit einem Gemisch aus H_2 und Ar (1 ml min^{-1} H_2 in 19 ml min^{-1} Ar) bei 523 K mit einer Aufheizrampe von 10 K min^{-1} vorbehandelt. Anschließend erfolgte eine Evakuierung des Reaktors auf etwa 10^{-5} Pa und eine Verringerung der Temperatur auf 473 K.

In den Untersuchungen wurden entweder ein einzelnes Gemisch aus Reaktant und Inertgas ($\text{H}_2/\text{Ar} = 1:1$, $\text{CO}_2/\text{Ar} = 1:1$ oder $\text{C}_2\text{H}_4/\text{Ar} = 1:1$) oder zwei Gemische simultan ($\text{H}_2/\text{Ar} = 1:1$ und $\text{D}_2/\text{Ne} = 1:1$) in den Reaktor gepulst. Die für die Gemische verwendeten Gase befinden sich im Anhang A-1 und wurden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Im Experiment wurde die Pulsgröße N auf etwa 10^{15} Ar- bzw. Ne-Atome festgesetzt, wodurch eine Wechselwirkung der Reaktanten in der Gasphase mit sich selber ausgeschlossen werden konnte (Knudsen-Diffusion). Dadurch wurde nur die Wechselwirkung der Reaktanten mit dem heterogenen Katalysator analysiert. Folgende atomare Masseneinheiten (engl. *atomic mass unit*, AMU) wurden für die massenspektrometrische Identifikation der jeweiligen Atome/Moleküle ausgewählt: 44 (CO_2), 28 (C_2H_4), 4 (D_2), 3 (HD), 2 (H_2), 20 (Ne, Ar), und 40 (Ar). Jeder Puls wurde 10-mal für jede atomare Masseneinheit wiederholt und daraus ein mittlerer Puls errechnet. Dadurch konnte das Signal-Rausch-Verhältnis verbessert werden.

Für die Darstellung der Ergebnisse wurden der dimensionslose Fluss (f) und die dimensionslose Zeit (τ^*) berechnet. Dadurch wurden die unterschiedlichen Atom- bzw. Molekülmassen und Diffusionseigenschaften der Komponenten vernachlässigt [143].

$$\tau^* = \frac{t \cdot D_{\text{Knudsen}}^{\text{eff}}}{L^2} \quad (2.3)$$

$$f = F \frac{L^2}{N \cdot D_{\text{Knudsen}}^{\text{eff}}} \quad (2.4)$$

2.3 Katalytische Untersuchung der Katalysatoren

Für die Bestimmung der Aktivität und Selektivität aller Katalysatoren wurde ein am LIKAT entwickelter HECTOR-Reaktor (engl. *heterogeneous catalysts evaluator*) genutzt, welcher über einen Gaschromatographen (GC) für die on-line Analyse der Gaskomponenten verfügte.

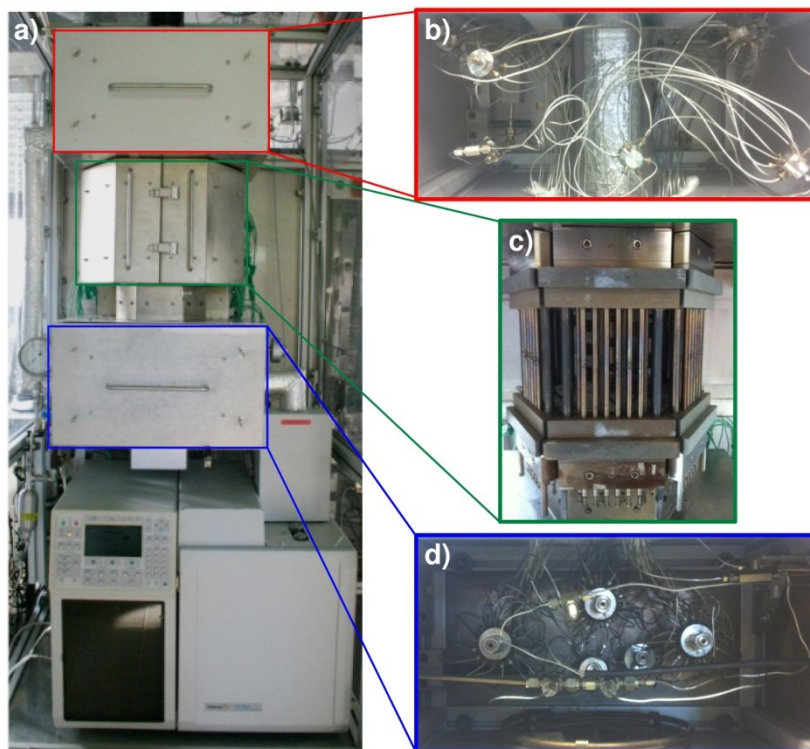


Abbildung 2-1 (a) Apparatur mit 50 parallel operierenden Festbettreaktoren bestehend aus (b) der oberen Kammer zur gleichmäßigen Verteilung der Reaktanten auf die 50 Reaktoren, (c) der Reaktorkammer mit elektrischer Heizung und Ventilator sowie (d) der unteren Kammer, in welcher der Produktgasstrom eines bestimmten Kanals zum Gaschromatographen geleitet wurde.

Die in Abbildung 2-1a gezeigte Apparatur bestand aus drei getrennt beheizbaren Teilen. Im oberen Teil (Abbildung 2-1b) wurden die durch digitale Massendurchflussregler (CO_2 , H_2 , N_2 : 5850S; C_2H_4 : SLA5850S, Fa. Brooks Instruments) eingespeisten Gase durch einen Flussverteiler (393 K) geleitet. Dieser bestand aus 1/16“ Edelstahlkapillaren mit einem inneren Durchmesser von 0.17 mm und sorgte dafür, dass jeder Reaktor mit demselben Fluss versorgt wurde. Von den 51 Festbettreaktoren wurde einer an der Reaktorkammer bei 393 K vorbeigeführt (Bypass), während die übrigen 50 auf je 5 Reaktorblöcke á 10 Reaktoren verteilt wurden. Die Rohrreaktoren bestanden aus Edelstahl mit einem inneren Durchmesser von 4 mm (Abbildung 2-1c) und beinhalteten eine inerte Feder mit einem Gitter (Maschenweite = 100 μm) zur Fixierung des Katalysatorbettes in der isothermalen Zone. Das Produktgas eines Reaktors wurde in der unteren Kammer ($T = 433 \text{ K}$) mit Hilfe von Multiportventilen entweder in den GC geleitet oder mit den anderen Produktgasflüssen über

die Abflussleitung entsorgt (Abbildung 2-1d). Der Druck im System wurde über einen elektrischen Druckregler (5866S, Fa. Brooks Instruments) am Ende der Abgasreinigung reguliert. Optional konnte der Fluss zum GC mit einem Massendurchflussmesser (5860S, Fa. Brooks Instruments) bei RT überprüft werden. Die Analyse im GC (CP-3800, Fa. Varian) erfolgte über eine HP-Plot Q Säule für den Flammenionisationsdetektor (FID) bzw. über eine HP-Plot Q und eine Molsieve 5A-Säule für den Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD). Details zum GC und zum Analyseprotokoll befinden sich in Anhang A-2.

Vor Beginn der katalytischen Untersuchungen wurden die Massendurchflussregler der Serie 5850S und der Massendurchflussmesser für den jeweiligen Reaktanten kalibriert. Des Weiteren wurde die isothermale Zone aller Reaktoren bestimmt sowie der Kapillarsatz zur gleichmäßigen Verteilung der Reaktanten auf die Reaktoren erneuert. Der GC wurde mit Hilfe von Prüfgasen absolut kalibriert. Die nicht durch das Prüfgas erfassten Kalibrierfaktoren wurden über ein Inkrementensystem und den erhobenen Kalibrierfaktoren errechnet [144].

Für ein Standardexperiment wurden 300 mg des Katalysators (250 – 450 μm) mit der dreifachen Menge an SiC (> 450 μm) vermengt und in den Reaktor gefüllt. Für Si-basierende Au-haltige Katalysatoren wurde das Verhältnis von Katalysator zu SiC aufgrund der geringen Schüttdichte von SiO_2 auf 1:1 angepasst. Das Katalysatorbett wurde mit einer 1 cm dicken SiC-Schicht überschüttet. Eine Vorbehandlung (Reduktion) der Katalysatoren fand nur für Au-freie Katalysatoren statt. Dazu wurden die Katalysatoren im Stickstoffstrom auf 623 K erhitzt und für 16 h mit einem Gemisch aus H_2 und N_2 (5.88 ml min^{-1} H_2 in 11.76 ml min^{-1} N_2) reduziert. Anschließend wurde die Temperatur im N_2 -Strom (6.67 ml min^{-1}) auf 523 K gesenkt. Die Au-haltigen Proben wurden durch den reduktiven Eduktgasstrom *in situ* aktiviert. Dazu wurden die Katalysatoren im N_2 -Strom (6.67 ml min^{-1}) auf 523 K erhitzt.

Im N_2 -Strom wurde der Druck in der Anlage auf 2 MPa erhöht. Es folgten Messungen der Flussverteilung und der Dichtigkeit der Anlage. Unabhängig vom Katalysator wurde der N_2 -Strom durch ein Gemisch aus $\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4/\text{N}_2$ von 4:2:1:1 ersetzt und bei 523 K und 473 K getestet. Anschließend folgten Gemische aus $\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4/\text{N}_2$ von 1:1:1:1, 1:2:1:4, (1:2:2:3), und C_2H_4 -freie Gemische bei jeweils 473 K und 523 K. Die Kontaktzeit (45 g min l^{-1}) blieb bei allen Gemischen dieselbe. An dieser Abfolge wurde kaum etwas verändert, höchstens ab und zu angepasst (zusätzliche Temperaturen (jeweils in aufsteigender Reihenfolge), Gemische (anstelle von 1:2:2:3), erhöhte Flüsse für unterschiedliche Kontaktzeitverhalten). Katalytische Daten wurden nach 10 h Stabilisierung bei jedem Gemisch erhoben. Dazu wurden pro Temperatur und pro Gemisch drei Gaschromatogramme aufgezeichnet, woraus später ein

Datenpunkt heraus vorging. Zum Abschluss wurde erneut die Dichtigkeit und die Flussverteilung überprüft.

Die Kontaktzeit der Reaktanten in der Gasphase mit dem Katalysator wurde durch die Veränderung der Einwaage des Katalysators sowie durch die Änderung des Flusses pro Festbettreaktor variiert. Dazu wurden 100 mg, 200 mg und/oder 300 mg Katalysator nach der obigen Beschreibung in die Reaktoren gefüllt und jeweils bei zwei unterschiedlichen Flüssen (6.67 ml min^{-1} & 20 ml min^{-1}) getestet. Somit konnten unterschiedliche Kontaktzeiten von 5 bis 45 g min l^{-1} realisiert werden, wobei zwei Punkte sich zur Kontrolle überschneiden.

Die Auswertung der Ergebnisse erfolgte produktbasiert. Dazu wurden die Ausbeuten Y der jeweiligen Produkte k in Hinblick auf ihrer Herkunft (z.B. Propanal, Propanol, Propan aus $\text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_4$, Butan bzw. Butene aus C_2H_4 oder CO aus CO_2) unter Berücksichtigung der stöchiometrischen Faktoren (ν_i und ν_k) nach Gleichung (2.5) berechnet:

$$Y(k, i) = \frac{\dot{n}_k - \dot{n}_{k,0}}{\dot{n}_{i,0}} \cdot \frac{\nu_i}{\nu_k} \cdot 100\% \quad (2.5)$$

mit \dot{n}_k und \dot{n}_i als Molenströme der Produkte bzw. Reaktanten. Der Index 0 beschreibt die Konzentration am Reaktoreingang. Der Umsatz X der Komponente i ergab sich aus der Summe aller Ausbeuten $Y(k, i)$ nach Gleichung (2.6):

$$X(i) = \sum_k Y(k, i) \quad (2.6)$$

Bei Fischer-Tropsch-aktiven bzw. sehr unselektiven Katalysatoren erfolgte die Berechnung eduktbasiert. Dazu wurde der Umsatz aus der Konzentration der Edukte am Eingang und am Ausgang berechnet. Die Ausbeute berechnete sich wieder analog wie oben (Gleichung (2.5)):

$$X(i) = \frac{\dot{n}_{i,0} - \dot{n}_i}{\dot{n}_{i,0}} \cdot 100\% \quad (2.7)$$

Die Selektivität berechnete sich in beiden Fällen gleich:

$$S(i, k) = \frac{Y(k, i)}{X(i)} \cdot 100\% \quad (2.8)$$

Für die untersuchte Reaktion gab es zwei unterschiedliche Selektivitäten zu Propanol; eine bezüglich CO_2 und eine basierend auf C_2H_4 . Für eine Evaluierung der Katalysatoren mit Bezug auf beiden Kohlenstoffquellen wurde eine C-Atom-basierte Selektivität erstellt, mit welcher ausgedrückt wird, wie viele C-Atome aus den Reaktanten CO_2 und C_2H_4 in das jeweilige Produkt i eingebaut wurden (Gleichung (2.9)):

$$S(i, \text{C-basiert}) = \frac{\nu_i \cdot \dot{n}_i}{\sum_i \nu_i \cdot \dot{n}_i} \cdot 100\% \quad (2.9)$$

3 Systematische Prüfung unterschiedlicher Katalysatorsysteme für die Propanolsynthese

Die Literaturanalyse bezüglich der Propanolsynthese aus CO_2 , C_2H_4 und H_2 zeigt, dass sich die geträgerten Übergangsmetalle Au, Co, Cu, Rh und Ru dafür eignen könnten. TiO_2 , Al_2O_3 und SiO_2 sind die in diesem Zusammenhang am häufigsten genannten Trägermaterialien. Der erste Schritt zur Erforschung eines geeigneten Katalysatorsystems (Übergangsmetall + Trägermaterial + evtl. Promoter) war die Präparation sowie die Testung dieser Systeme aufbauend auf der Literaturrecherche.

Im Vorfeld zu dieser Arbeit wurden in einer Diplomarbeit bereits einige dieser Metalle (Rh bzw. Ru NP (0.05 % g/g und 0.5 % g/g) auf verschiedenen Trägermaterialien) unter vergleichbaren Versuchsbedingungen getestet [145]. Jedoch konnte in jener Arbeit kein Propanol an den Katalysatoren hergestellt werden. Durch erweiterte Kenntnisse aus der Literaturrecherche wurden die in jener Diplomarbeit präparierten Katalysatoren im Zuge dieser vorliegenden Arbeit unter angepassten Versuchsbedingungen erneut getestet.

3.1 Aktivität und Selektivität von ausgewählten Katalysatorsystemen

Co- und Cu-haltige Katalysatoren wurden über die IWI hergestellt. Als Trägermaterial diente in beiden Fällen amorphes SiO_2 , welches sich nach ersten Tests als geeignetes Trägermaterial herausstellte. Anschließend wurde in weiteren Tests die Beladung am aktiven Metall variiert bevor im nächsten Schritt Katalysatoren mit einer optimalen Beladung an Co bzw. Cu mit verschiedenen K-Konzentrationen dotiert wurden. Bei der Entwicklung und Testung von Au-haltigen Katalysatoren wurde analog zum obigen Schema verfahren, gleichwohl unterscheidet sich die Art der Katalysatorpräparation der Au-haltigen Katalysatoren von der der Co- und Cu-haltigen Katalysatoren in ihrer Komplexität. Aus diesem Grund wurde die Präparation als ein weiterer Schritt zur Optimierung der Au-haltigen Katalysatoren eingeführt.

Die oben genannten Katalysatoren sowie jene beschrieben in Kapitel 3 wurden bei 2 MPa (Maximaldruck der Apparatur), einer Kontaktzeit von 45 g min l^{-1} (größtmögliche Kontaktzeit), 473 K bzw. 523 K und an einem Eduktgasgemisch aus $\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4/\text{N}_2 = 1:1:1:1$ getestet. Die Ergebnisse der Katalysatoren sollen systematisch vorgestellt werden. Dabei wird jedes katalytische System durch einen Katalysator repräsentiert, da viele Katalysatoren nicht ansatzweise die gewünschte Aktivität und

Selektivität zeigen. Daher wird in Abbildung 3-1 der jeweilige Katalysator gezeigt, welcher charakteristisch für das jeweilige Katalysatorsystem entsteht.

Niedrig beladene Rh- und Ru-Katalysatoren auf diversen Trägern zeigen bei den gewählten Reaktionsbedingungen ($T = 473\text{ K}$) keine Umsetzung des CO_2 , allerdings eine übermäßige Hydrierung von Ethylen zum Ethan. Durch eine Erhöhung der Temperatur auf 573 K wird zwar CO_2 aktiviert, aber es entsteht nur CH_4 als Produkt. Auch durch die Veränderung der Partialdrücke der Reaktanten in Kombination mit einer Variation der Temperatur wird Propanol unter keinen Umständen detektiert. Einzig die dominante Nebenreaktion, die Hydrierung von C_2H_4 zum C_2H_6 , wird weiterhin katalysiert [146]. Daher scheinen sich Rh NP und Ru NP nicht für die Synthese von Propanol aus CO_2 , C_2H_4 und H_2 zu eignen.

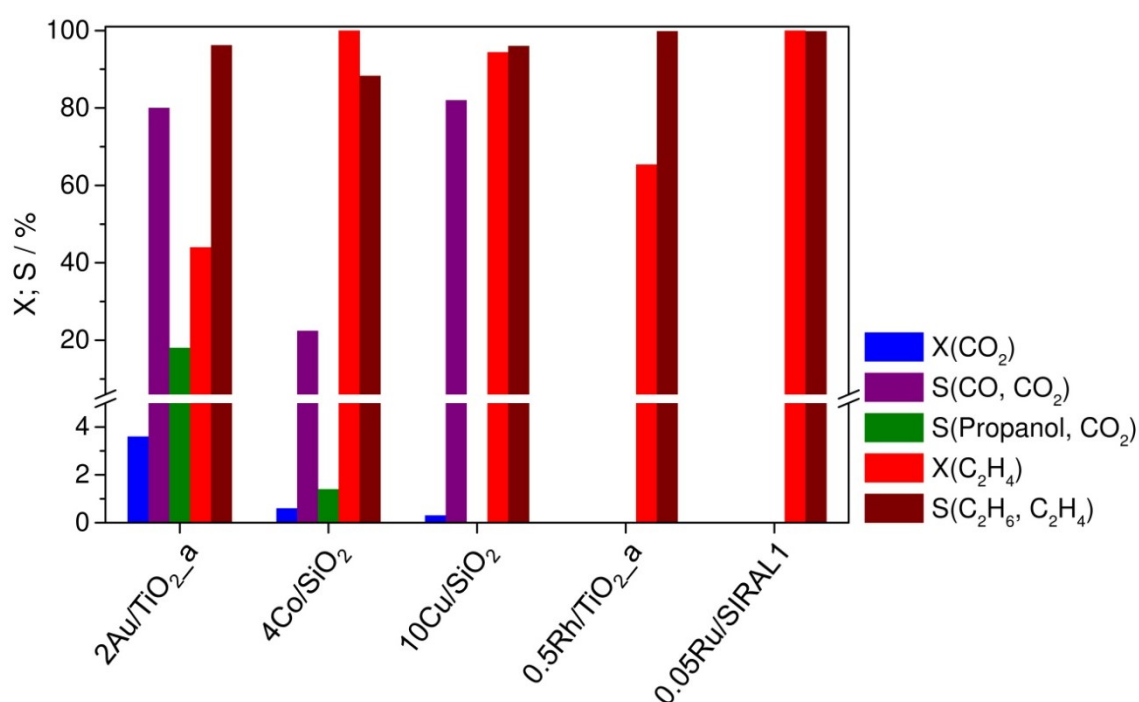


Abbildung 3-1 Umsatz an CO_2 und dessen Selektivität zu CO und Propanol sowie Umsatz an C_2H_4 und dessen Selektivität zu Ethan für ausgewählte, repräsentative Katalysatoren. Reaktionsbedingungen: $T = 473\text{ K}$, 2 MPa , $\tau = 45\text{ g min l}^{-1}$, $\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4/\text{N}_2 = 1:1:1:1$.

Cu-haltige Katalysatoren zeigen eine vergleichbare katalytische Leistung wie die Rh- und Ru-haltigen Katalysatoren mit einer Einschränkung: CO_2 wird selektiv zu CO umgesetzt. Da K-dotierte Cu/SiO₂ Katalysatoren in der Literatur eine erhöhte Aktivität zur RWGS-Reaktion im Vergleich zu ihren K-freien Gegenstücken aufweisen [40], wurden diese parallel zu den K-freien Katalysatoren getestet. Zwar wird an diesen Katalysatoren kein Propanol synthetisiert, jedoch bewirkt die K-Dotierung einen massiven Abfall des Umsatzes an Ethylen in Kombination mit einem Anstieg des Umsatzes an CO_2 (Abbildung 3-2). Einzige Produkte sind CO aus der CO_2 -Umsetzung und Ethan aus der C_2H_4 -Hydrierung.

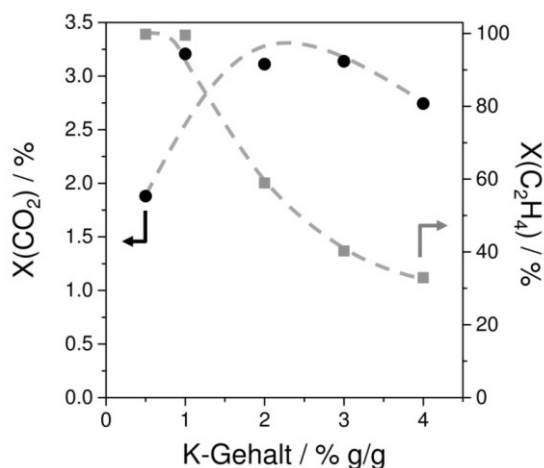


Abbildung 3-2 Umsatz an CO_2 (●) und C_2H_4 (■) als Funktion des K-Gehalts in K-10Cu/SiO₂. Die Selektivität zu CO und Ethan bezogen auf CO_2 bzw. Ethylen beträgt jeweils 100 %. Reaktionsbedingungen: $T = 523 \text{ K}$, 2 MPa , $\tau = 45 \text{ g min l}^{-1}$, $\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4/\text{N}_2 = 4:2:1:1$.

Obwohl diese Katalysatoren kein Propanol erzeugen, zeigen sie zwei interessante Tendenzen auf, welche beide von Nutzen sind. Durch das Dotieren mit einem Alkalimetall (hier: K) werden die physikalisch-chemischen Eigenschaften des Katalysators so beeinflusst, dass weniger Ethylen umgesetzt wird (Verringerung um Faktor 3) und gleichzeitig der Umsatz an CO_2 ansteigt (Erhöhung um Faktor 1.7). Andererseits ist zu erkennen, dass es eine optimale Promoterkonzentration gibt, denn der Umsatz an CO_2 fällt mit höheren K-Beladungen wieder ab.

An den Au- oder Co-haltigen Materialien wird Propanol synthetisiert. 4Co/SiO₂ zeigt einen sehr kleinen Umsatz an CO_2 mit einer ebenfalls kleinen Selektivität zu Propanol. Weiterhin verbesserungswürdig ist der Umsatz an C_2H_4 von 100 % zu sowohl Ethan als auch zu langkettigen Kohlenwasserstoffen durch die FT-Synthese mit dem *in situ* produzierten CO. Au-haltige Proben zeigen die vielversprechendsten Ergebnisse bezüglich Aktivität und Selektivität für die Synthese von Propanol aus CO_2 mit C_2H_4 und H_2 und bilden daher den Forschungsschwerpunkt. Beide katalytische Systeme sollen in den nächsten Kapiteln im Detail vorgestellt werden (Co: Kapitel 3.2; Au: ab Kapitel 3.3).

3.2 Geträgerte Katalysatoren mit Cobalt als aktives Metall

Co-haltige Katalysatoren stellen eine mögliche kostengünstigere Alternative zu den Au-haltigen Katalysatoren dar. Aufbauend auf den Ergebnissen von $\text{Co}/\text{M}_x\text{O}_y$ Katalysatoren mit unterschiedlichen Gewichtsanteilen an Co und verschiedenen Trägermaterialien aus Kapitel 3.1 wurde der Katalysator $4\text{Co}/\text{SiO}_2$ mit unterschiedlichen Mengen an Kalium dotiert und der Effekt der Dotierung auf die katalytischen Eigenschaften untersucht. [147]

3.2.1 Katalytisches Verhalten von (K-)Co/SiO₂

Abbildung 3-3a zeigt die Abhängigkeit des Umsatzes an CO_2 und C_2H_4 vom K-Gehalt in K-4Co/SiO₂. Dabei fällt analog zu den K-Cu/SiO₂ Katalysatoren der Umsatz an Ethylen ab und der Umsatz an CO_2 steigt an mit einer Erhöhung der K-Konzentration von 0 auf 5 % g/g.

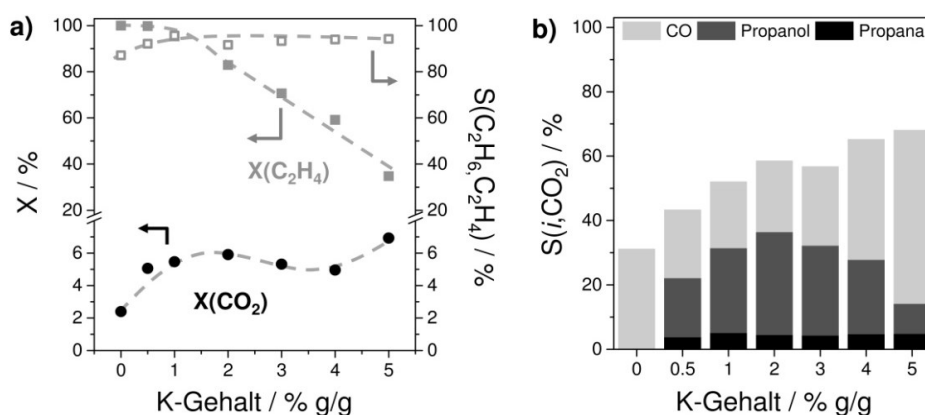


Abbildung 3-3 a) Umsatz an CO_2 (●) und C_2H_4 (■) sowie dessen Selektivität zu Ethanol (□) und b) Selektivität zu CO, Propanol und Propanal auf der Basis von CO_2 als Funktion des K-Gehalts in K-4Co/SiO₂. Reaktionsbedingungen: $T = 523 \text{ K}$, 2 MPa , $\tau = 45 \text{ g min l}^{-1}$, $\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4/\text{N}_2 = 1:1:1:1$.

Abbildung 3-3b veranschaulicht die auf CO_2 bezogenen Selektivitäten zu CO, Propanol und Propanal als Funktion des K-Gehalts in den (K-)4Co/SiO₂ Katalysatoren. Dabei bewirkt die Dotierung mit nur 0,5 % g/g K einen starken Anstieg der Selektivität zu Propanol von 0 % auf 18 %. Die maximale Propanolselektivität wird über 2K-4Co/SiO₂ mit 32 % erreicht. Mit höheren K-Beladungen fällt die Selektivität zu Propanol ab, während die Selektivität zu CO zunimmt. Zusätzlich zu CO und den C_3 -Oxygenaten werden Methan und langkettige Kohlenwasserstoffe detektiert. Deren Selektivität beträgt 32 – 70 % bezogen auf CO_2 , wobei die K-Dotierung diese Selektivität verringert.

Ein ähnliches Ergebnis zeigen auch die Experimente bei 473 K anstelle von 523 K (Abbildung A-1). Während die Tendenzen dieselben bleiben, ändern sich die absoluten Werte für die Umsätze und Selektivitäten. Der C_2H_4 - und CO_2 -Umsatz fällt weiterhin ab, wobei letzterer selbst im besten Fall (1K-4Co/SiO₂) unter 2 % bleibt. Der geringste C_2H_4 -Umsatz

von 20 % wird an 5K-4Co/SiO₂ beobachtet. Positiv zu erwähnen ist die erhöhte Selektivität zu Propanol von 51 % an 2K-4Co/SiO₂, welche ebenso das Maximum analog zu den Ergebnissen bei 523 K darstellt. Jedoch entstehen auch bei 473 K weitere Nebenprodukte durch die FT-Synthese.

3.2.2 Charakterisierung von (K-)Co/SiO₂

Eine umfassende Charakterisierung der Katalysatoren blieb auf Grund von nicht zufriedenstellenden katalytischen Ergebnissen aus. Tabelle 3-1 zeigt einige Ergebnisse der Charakterisierung. Die BET-Oberfläche fällt mit steigender K-Konzentration von 288 m² g⁻¹ für 4Co/SiO₂ auf 203 m² g⁻¹ für 5K-4Co/SiO₂ ab. Das Blockieren der Poren des SiO₂ durch K₂O könnte eine Begründung hierfür sein. ICP-OES ergab, dass der Gehalt von Co sowie von K mit steigender nominaler Beladung immer weiter vom Sollwert abweicht. Die H₂-TPR-Analyse zeigt, dass an frischen, kalzinierten Katalysatoren mit einem hohen K-Gehalt mehr H₂ als theoretisch für die Reduktion von Co₃O₄ notwendig ist, verbraucht wird (Abbildung A-2). Dies lässt Rückschlüsse auf Nitratrückstände auf Grund einer zu geringen Kalzinierungstemperatur ($T_{\text{kalz.}} = 573 \text{ K}$) zu, da sich Kaliumnitrat anders als Cobalt(II)-nitrat erst bei sehr hohen Temperaturen (> 673 K) vollständig zersetzt. Diese Nitratrückstände könnten auch die Begründung für die Abweichung der gemessenen Beladung an Co und K von der Nominalen sein, denn die Beladung wurde in frischen Proben ermittelt und überschüssiges Nitrat könnte somit ins Gewicht fallen. Laut H₂-TPR-Analyse könnte unter Reaktionsbedingungen Co u.a. als CoO vorliegen, wobei mit steigendem K-Anteil in den Katalysatoren sich die Temperatur für den Reduktionsschritt Co₃O₄ → CoO zu höheren Werten verschiebt.

Tabelle 3-1 Physikalisch-chemische Eigenschaften von (K-)4Co/SiO₂.

Katalysator	Beladung / % g/g ^[a]		$d_{\text{Co NP}}$ ^[b]	S_{BET} ^[a]
	Co	K	/ nm	/ m ² g ⁻¹
4Co/SiO ₂	4.0	-	-	288
0.5K-4Co/SiO ₂	3.6	0.4	6.5	262
1K-4Co/SiO ₂	3.6	0.9	4.3	258
2K-4Co/SiO ₂	3.4	1.6	7.0	249
3K-4Co/SiO ₂	3.3	2.5	6.3	240
4K-4Co/SiO ₂	3.2	3.5	5.5	216
5K-4Co/SiO ₂	3.0	4.0	7.8	203

[a] Frische Proben vor dem Experiment, [b] Kristallitgrößen vom metallischen Co bestimmt aus Röntgendiffraktogrammen bei $2\theta = 44.1^\circ$ in den frischen Proben.

Röntgendiffraktogramme von K-Co/SiO₂ (Abbildung A-3) zeigen Kristallitgrößen vom metallischen Co (somit liegt unter Reaktionsbedingungen auch Co⁰ vor) in dem Bereich von 4.3 nm bis 7.8 nm für die frischen Proben (Tabelle 3-1). Eine erneute Analyse der Proben nach dem Experiment mit XRD ergab Co-Kristallitgrößen in der Größenordnung von 6 – 12 nm, wobei eine genauere Bestimmung auf Grund von schwachen Reflexen nicht möglich ist. Bestätigt werden diese Kristallitgrößen mit STEM-Aufnahmen von gebrauchten Co/SiO₂ mit niedrigen und hohen K-Konzentrationen. In Abbildung 3-4 sind für 0.5K-, 3K- und 5K-4Co/SiO₂ jeweils Co-Partikel in der Größenordnung von ca. 7 nm bis 15 nm zu erkennen. Weiterhin ist eine Agglomeration von metallischen Co-Partikeln zu einem größeren Geflecht zu erkennen. Diese Charakteristik ist besonders gut in der Aufnahme von 5K-4Co/SiO₂ (Abbildung 3-4c) erkennbar und ist allgemeingültig für alle K-Co/SiO₂ Katalysatoren.

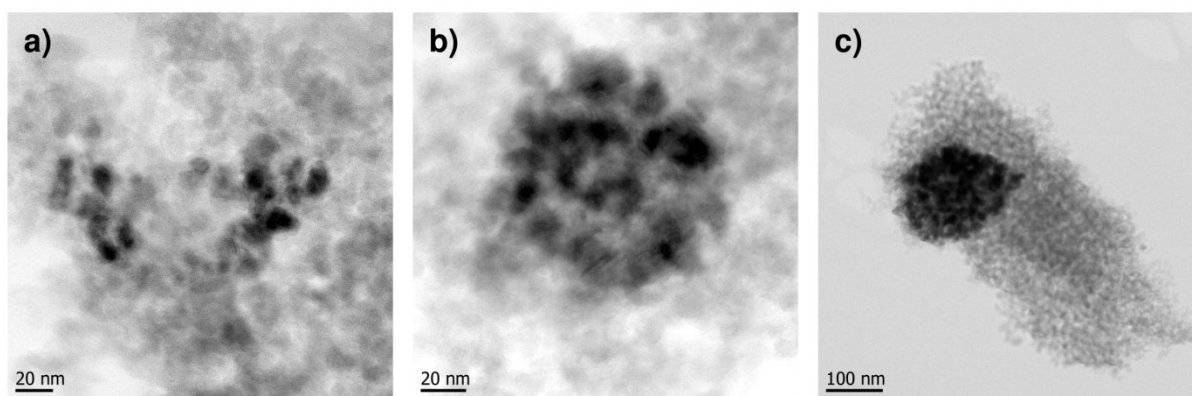


Abbildung 3-4 ABF-STEM-Aufnahmen von a) 0.5K-4Co/SiO₂, b) 3K-4Co/SiO₂ und 5K-4Co/SiO₂.

Im Rahmen der Charakterisierung kann kein Einfluss von K auf die Größe der Co-Partikel festgestellt und damit keine Rückschlüsse auf die veränderten katalytischen Eigenschaften gezogen werden. Veränderungen in der Beladung und der Oberfläche sollten keinen so starken Effekt auf die katalytischen Daten haben, insbesondere nicht auf die Selektivität zu Propanol. Daher wird vermutet, dass die Änderung der Acidität des Katalysators durch die Imprägnierung mit KNO₃ ausschlaggebend für die Veränderungen der Aktivität aber auch für die verbesserte Selektivität zu Propanol ist, bedingt durch eine erhöhte Kapazität zur Adsorption von CO₂ und damit mehr *in situ* produziertem CO [148].

Auf Grund der geringen Selektivität zu Propanol, der Fülle an Nebenprodukten von CH₄ bis hin zu C₆-Kohlenwasserstoffen durch die FT-Synthese und dem hohen Umsatz an Ethylen an Katalysatoren mit höheren CO₂-Umsätzen und akzeptablen C₃H₇OH-Selektivitäten (1K- bzw. 2K-4Co/SiO₂) wird auf eine weitere Erforschung von Co-haltigen Katalysatoren für die Synthese von Propanol aus CO₂, C₂H₄ und H₂ verzichtet.

3.3 Geträgerte Katalysatoren mit Au als aktives Metall

Der Vergleich in Abbildung 3-1 zeigt, dass in den Au-haltigen Katalysatoren das größte Potenzial zur Synthese von Propanol aus CO_2 mit C_2H_4 und H_2 steckt. Daher wird in diesem Kapitel zuerst ein geeignetes Trägermaterial gesucht, mit welchem der Effekt der Goldbeladung und dessen Abscheidung untersucht werden kann. Abschließend erfolgt eine erste Optimierung der Versuchsbedingungen.

3.3.1 Einfluss des Trägermaterials auf Aktivität und Selektivität

Zur Ermittlung eines geeigneten Trägermaterials wurde auf der Basis der Literaturrecherche auf unterschiedlichen Materialien Au NP abgeschieden und katalytisch getestet. In Frage kommen Al_2O_3 [149], CeO_2 [48], Co_3O_4 [66], Fe_2O_3 [150], SiO_2 [135], TiO_2 [45, 151] und ZnO [19]. Indes zeigt nur Au/ TiO_2 eine ausreichende Aktivität zur Produktion von Propanol auf Grund der physikalisch-chemischen Eigenschaften des TiO_2 und der dadurch entstandenen Größe der Au NP (ca. 7.5 nm). Au/ Co_3O_4 und Au/ Fe_2O_3 produzieren größere Mengen an Nebenprodukten durch die FT-Synthese. Au/ Al_2O_3 und Au/ CeO_2 mit Au NP kleiner als 4 nm zeigen in den katalytischen Tests keine Selektivität zu Propanol. Ebenso weist undotiertes Au/ SiO_2 keine vielversprechenden Ergebnisse in den ersten Experimenten auf. Aufbauend auf diesen Grundlagen wurden $\text{TiO}_2\text{-a}$ (Anatas) und $\text{TiO}_2\text{-r}$ (Rutil) als Trägermaterialien für die Herstellung weiterer Au-haltiger Katalysatoren verwendet.

3.3.2 Einfluss der Goldbeladung in Au/ $\text{TiO}_2\text{-a}$ auf Aktivität und Selektivität

Nachdem $\text{TiO}_2\text{-a}$ (Anatas) als ein geeignetes Trägermaterial erforscht wurde, wurde im nächsten Schritt die Beladung an Au auf der $\text{TiO}_2\text{-a}$ -Oberfläche variiert, um dessen Einfluss auf die katalytischen Daten zu untersuchen. Dazu wurden Konzentrationen an Au in Au/ $\text{TiO}_2\text{-a}$ von 0.5 % g/g bis 4 % g/g getestet.

In Abbildung 3-5 ist der Umsatz an C_2H_4 und die daraus berechnete Selektivität zu C_2H_6 sowie der Umsatz an CO_2 und die daraus berechnete Selektivität zu CO, Propanol und Propan in Abhängigkeit von der Au-Beladung dargestellt. Der Umsatz an C_2H_4 liegt bei niedrigen Au-Beladungen bei nur 9 – 11 %, jedoch steigt dieser stark mit zunehmender Au-Beladung (4Au/ $\text{TiO}_2\text{-a}$) auf bis zu 74 % an. Der Umsatz an C_2H_4 repräsentiert vorwiegend die unerwünschte Hydrierung von C_2H_4 zum C_2H_6 , weshalb für eine selektive Propanolsynthese der C_2H_4 -Umsatz möglichst in der Größenordnung des CO_2 -Umsatzes liegen sollte. Der CO_2 -Umsatz durchläuft ein Maximum von 3.6 % bei etwa 2 % g/g Au in Au/ $\text{TiO}_2\text{-a}$. Die Selektivität zu CO fällt mit steigender Au-Beladung ab, während gleichzeitig die Selektivität

zu Propanol zunimmt. Mit Au-Beladungen größer 2 % g/g steigt die Selektivität zu Propan an. Propan ist ein Folgeprodukt der weiteren Reduzierung von Propanol. Neben den in Abbildung 3-5 gezeigten Produkten wurde noch Propanal produziert, aber nur an 4Au/TiO₂_a.

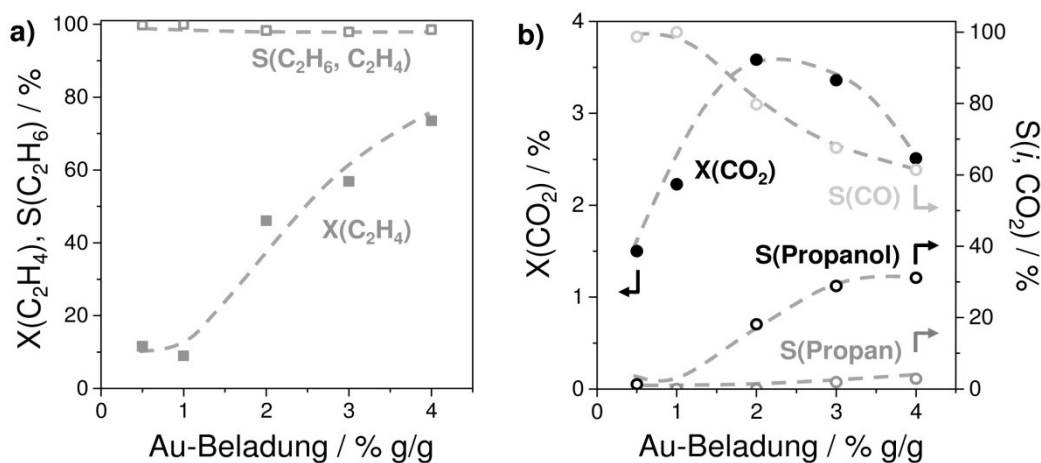


Abbildung 3-5 a) Umsatz an C₂H₄ (■) und die Selektivität zu Ethan (□) und b) Umsatz an CO₂ (●) und die Selektivität zu CO (○), Propanol (○) und Propan (○) als Funktion der Au-Beladung in Au/TiO₂_a. Reaktionsbedingungen: 2 MPa, T = 473 K, τ = 45 g min l⁻¹, CO₂/H₂/C₂H₄/N₂ = 1:1:1:1.

Die Katalysatoren mit einer Au-Beladung kleiner als 2 % g/g Au zeigen eine kleine bis keine Selektivität zu Propanol. An den Katalysatoren mit mehr als 2 % g/g Au steigt die Selektivität zu Propanol mit der Au-Beladung kontinuierlich an, jedoch steigen auch der C₂H₄-Umsatz sowie die Propanselektivität an und gleichzeitig fällt der CO₂-Umsatz ab. Folglich besitzen alle im Folgenden vorgestellten Au-haltigen Katalysatoren eine Beladung von 2 % g/g Au.

3.3.3 Einfluss der Synthese auf die katalytischen Eigenschaften von Au/TiO₂_a

In diesem Kapitel soll der Effekt des Fällungsreagenz, welches für die Fällung von Au(OH)₃ während der Synthese von Au/TiO₂_a benötigt wird, auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften des Katalysators und schlussendlich auf die katalytischen Daten untersucht werden [152]. Drei verschiedene Fällungen wurden getestet: die Fällung i) mit 25 %iger NH₃-Lösung (so wie in Kapitel 3.3.1 und 3.3.2 verwendet), ii) mit Harnstoff [132] und iii) mit NH₃ unter Zugabe von Magnesiumcitrat [133]. Bei der Fällung mit Harnstoff (Au/TiO₂_a_HS) soll NH₃ während der Synthese *in situ* durch die Zersetzung von (NH₂)₂CO entstehen und somit die Konzentration an NH₃ in der Lösung gering halten. Citratanionen als Zusatz für die Synthese von Au/TiO₂_a_MC sollen das Sintern der Au NP während der Kalzinierung unterbinden und somit die Größenordnung und -verteilung der Au NP kontrollieren [153, 154]. Beide Methoden zielen auf die Synthese von Katalysatoren mit einer unterschiedlichen Größenordnung der Au NP hin.

In Tabelle 3-2 sind die katalytischen Daten bei 473 K und 2 MPa sowie die Beladungen und die Größe der Au NP, bestimmt durch HAADF-STEM-Aufnahmen, aufgelistet. Au/TiO₂_a, welcher bereits vorgestellt wurde, dient dabei als Referenz. Au/TiO₂_a_HS zeigt einen geringeren Umsatz an C₂H₄ von nur 18 % im Vergleich zu Au/TiO₂_a, jedoch auch einen viel kleineren CO₂-Umsatz und daraus resultierend eine 100 %ige Selektivität zu CO. Hauptprodukt aus der Umsetzung von C₂H₄ bleibt C₂H₆ mit Selektivitäten größer als 98 %, ebenso an Au/TiO₂_a_MC. Letzterer setzt auch weniger C₂H₄ und CO₂ als Au/TiO₂_a um, zeigt aber eine Selektivität zu Propanol bezogen auf CO₂ von 34 %, welche fast doppelt so groß ist wie die von Au/TiO₂_a. Allerdings ist der Umsatz an CO₂ um den Faktor 18 an Au/TiO₂_a_MC kleiner. Eine Fällung mit NH₃ ohne weitere Zusätze erscheint aus katalytischer Sicht am Sinnvollsten.

Tabelle 3-2 Katalytische und physikalisch-chemische Daten von mit unterschiedlichen Fällungsreagenzien präparierten Au/TiO₂_a Katalysatoren.

Katalysator	X(C ₂ H ₄) / %	X(CO ₂) / %	S(CO,CO ₂) / %	S(C ₃ H ₇ OH,CO ₂) / %	Au-Beladung / % g/g	d _{Au NP} / nm
Au/TiO ₂ _a	46	3.6	83	18	1.3	7.5
Au/TiO ₂ _a_HS	18	0.5	100	0	1.3	22.5
Au/TiO ₂ _a_MC	30	0.2	66	34	0.5	2.5

Reaktionsbedingungen: T = 473 K, 2 MPa, $\tau = 45 \text{ g min l}^{-1}$, CO₂/H₂/C₂H₄/N₂ = 1:1:1:1.

Die unterschiedlichen katalytischen Daten könnten durch verschiedengroße Au NP erklärt werden. Abbildung 3-6 zeigt HAADF-STEM-Aufnahmen von den drei Katalysatoren nach dem Versuch. Während Au/TiO₂_a Au NP in der Größenordnung von 7.5 nm aufweist (Tabelle 3-2), besitzen Au/TiO₂_a_HS und Au/TiO₂_a_MC viel größere (22.5 nm) bzw. viel kleinere (2.5 nm) Au NP (Abbildung A-4).

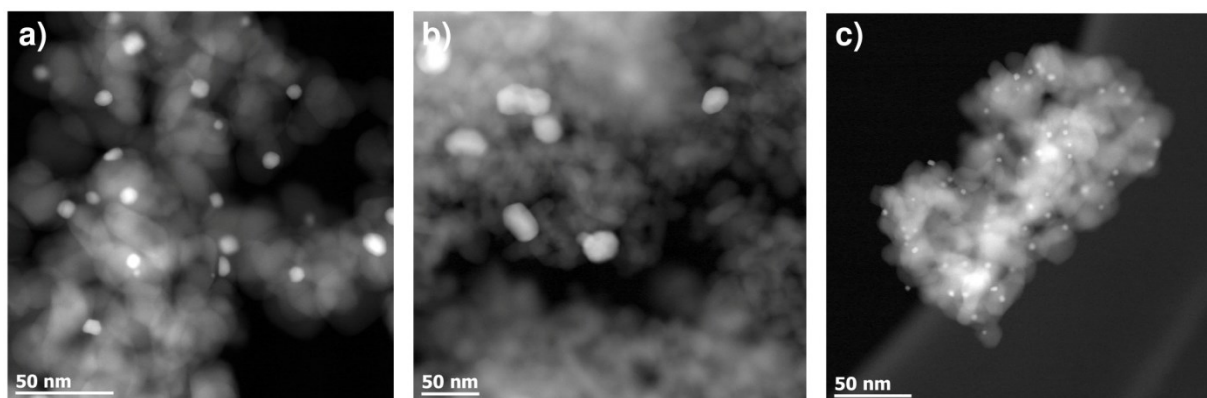


Abbildung 3-6 HAADF-STEM-Aufnahmen von a) Au/TiO₂_a, b) Au/TiO₂_a_HS und c) Au/TiO₂_a_MC nach dem Experiment.

Daraus könnte geschlussfolgert werden, dass sehr große Au NP (> 20 nm) keine Aktivität für die Synthese von Propanol aus CO_2 mit C_2H_4 und H_2 zeigen. Die C_2H_4 - und/oder die H_2 -Aktivierung, da auch der CO_2 -Umsatz rückgängig ist, könnten auf Grund von unterschiedlichen Au-Oberflächen im Vergleich zu denen in kleineren Au NP unterdrückt werden. Bei den kleineren Au NP (2.5 nm bzw. 7.5 nm) muss stärker differenziert werden. Zum einen unterscheidet sich die endgültige Au-Beladung in diesen Katalysatoren deutlich (Tabelle 3-2), zum anderen konnten auf Au/TiO₂_a_MC noch größere Mengen an Mg nachgewiesen werden (6.2 % g/g Mg). Diese beiden Faktoren können die katalytischen Daten von Au/TiO₂_a_MC beeinflussen, wodurch nicht ausgeschlossen werden kann, dass auch kleine Au NP (2.5 nm) die gewünschte Synthese mit zufriedenstellender Aktivität unterstützen. In den folgenden Untersuchungen wird NH_3 als Fällungsreagenz für Au-haltige Katalysatoren benutzt.

3.4 Optimale Reaktionsbedingungen an Au/TiO₂_a

An Hand des Katalysators Au/TiO₂_a soll exemplarisch analysiert werden, unter welchen Versuchsbedingungen (Temperatur, Eduktverhältnis) ein hoher Umsatz an CO_2 bei ebenfalls hoher Selektivität zu Propanol erhalten wird. Ein weiteres Kriterium ist die Unterdrückung der C_2H_4 -Hydrierung zum C_2H_6 , welche durch den Umsatz an C_2H_4 größtenteils dargestellt wird [152].

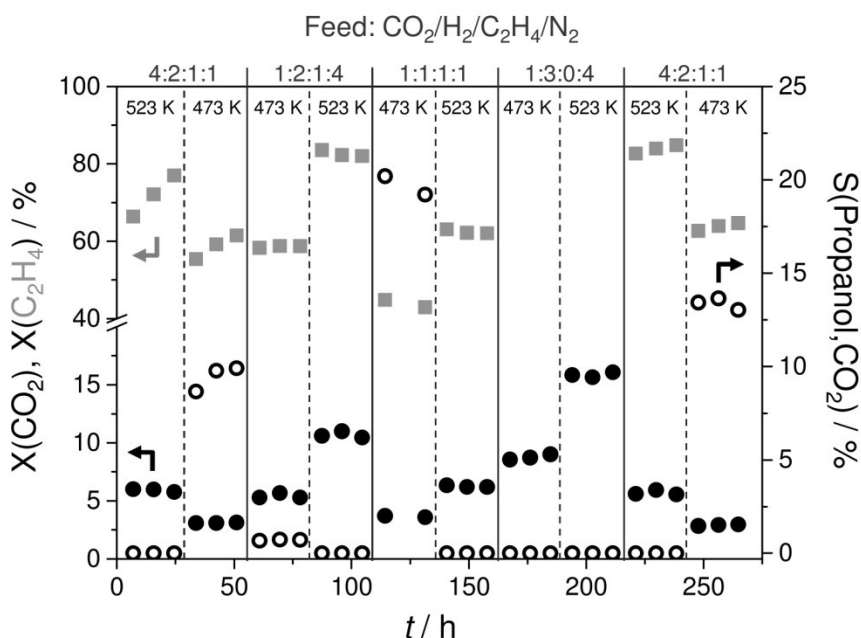


Abbildung 3-7 Umsatz an C_2H_4 (■) und CO_2 (●) sowie Selektivität zu Propanol (○) bezogen auf den CO_2 -Umsatz als Funktion der Reaktionszeit an Au/TiO₂_a. Der Katalysator wurde während der Reaktionszeit unterschiedlichen Temperaturen (473 K, 523 K) und Verhältnissen der Reaktanten ($\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4/\text{N}_2$) ausgesetzt und die Daten indessen aufgezeichnet. Sonstige Reaktionsbedingungen: 2 MPa, $\tau = 45 \text{ g min l}^{-1}$.

Abbildung 3-7 zeigt den Einfluss der Temperatur und des Eduktverhältnisses auf die katalytischen Daten an Au/TiO₂_a als Funktion der Zeit im Eduktgasstrom. Als Kriterien für die Bewertung der einzelnen Kombinationen aus Temperatur (473 K und 523 K) und Eduktverhältnis ($\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4/\text{N}_2 = 4:2:1:1, 1:2:1:4, 1:1:1:1$ und $1:3:0:4$) sind der Umsatz an CO_2 und C_2H_4 sowie die Selektivität zu Propanol auf der Basis des CO_2 -Umsatzes dargestellt. Abbildung 3-7 deutet auf eine anfängliche Aktivierungsphase von knapp 50 h hin, in welcher der Umsatz an C_2H_4 aber auch die Selektivität zu Propanol kontinuierlich steigt. Generell wurde für die Aktivierung ein Verhältnis der Reaktanten von $\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4/\text{N}_2 = 4:2:1:1$ verwendet, da bei dieser Art der Aktivierung die Katalysatoren optimale Ergebnisse erbringen. Nach der Aktivierung wurden verschiedene Eduktverhältnisse bei 473 K und 523 K getestet. Bei Betrachtung der Selektivität zu Propanol fällt auf, dass nur bei 473 K Propanol selektiv erzeugt wird. Beim Vergleich der Eduktgaszusammensetzung überzeugt $\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4/\text{N}_2 = 1:1:1:1$, da mit diesem Verhältnis die höchste Selektivität zu Propanol und auch der niedrigste Umsatz an C_2H_4 verzeichnet wird. Bezüglich des Umsatzes an CO_2 ist dieser niedriger als z.B. mit $\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4/\text{N}_2 = 1:2:1:4$ (3.6 % vs. 5.3 %), jedoch ist die Selektivität zu Propanol bei diesen Bedingungen zu gering. Somit könnten die vorläufigen Reaktionsbedingungen aus einem äquimolaren Eduktverhältnis ($\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4/\text{N}_2 = 1:1:1:1$) bei 473 K sowie einen Druck von 2 MPa bestehen.

Weiterhin legt Abbildung 3-7 dar, dass eine Eduktgaszusammensetzung aus $\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4/\text{N}_2 = 1:3:0:4$, in welcher kein C_2H_4 vorkommt, weder bei 473 K noch bei 523 K Propanol als Produkt erzeugt. Somit kann belegt werden, dass Propanol definitiv ein Produkt aus der Reaktion von CO_2 mit C_2H_4 und H_2 und nicht ein Produkt aus der Hydrierung von CO_2 ist.

Abschließend lassen sich Aussagen über die Langzeitstabilität von Au/TiO₂_a machen. Zum Ende des Versuches wurden dieselben Versuchsbedingungen wie zum Anfang getestet (Abbildung 3-7). Nach knapp 250 h im Eduktgasstrom ist keine Abnahme der Aktivität oder der Selektivität zu erkennen. Ganz im Gegenteil, die Selektivität zu Propanol steigt bei 473 K über diesen langen Zeitraum ein wenig an während der CO_2 -Umsatz annähernd konstant bleibt. Somit wird ein Sintern der Au NP und eine Ablagerung von Koks auf dem Katalysator im Laufe des Experiments ausgeschlossen.

3.5 Zusammenfassung

Bei der katalytischen Testung diverser Katalysatoren für die Synthese von Propanol aus CO_2 mit C_2H_4 und H_2 zeigen die beiden Übergangsmetalle Co und Au eine Aktivität für diese neuartige Syntheseroute. Am Beispiel von Au konnten unterschiedliche Trägermaterialien, Synthesevorschriften, Au-Beladungen und Reaktionsbedingungen getestet werden.

Die Aktivität und insbesondere die Selektivität für die Synthese von Propanol an K-dotierten Co-haltigen Katalysatoren werden maßgeblich von der K-Konzentration bestimmt. Der Umsatz an C_2H_4 fällt von anfänglichen 100 % (kein K) auf bis zu 35 % ($\text{K} = 5 \text{ \% g/g}$) ab während gleichzeitig der CO_2 -Umsatz ansteigt. Auch die Selektivität zu Propanol wird durch das Dotieren mit K verbessert, bleibt jedoch unter 32 %. Zusätzlich produzieren diese Katalysatoren diverse Kohlenwasserstoffe über die Fischer-Tropsch-Synthese, wodurch die Propanolselektivität dieser Katalysatoren grundsätzlich eingeschränkt ist.

Au-haltige Katalysatoren produzieren Propanol selektiver bei ebenfalls höheren CO_2 -Umsätzen (Abbildung 3-1) als Co-haltige Katalysatoren. Die Abscheidung von Au NP auf verschiedenen Trägermaterialien offenbart TiO_2 Anatas ($\text{TiO}_2\text{_a}$) als einen geeigneten Träger. Die Variation der Au-Beladung in $\text{TiO}_2\text{_a}$ -basierenden Katalysatoren zeigt, dass die optimale Beladung bei 2 % g/g Au liegt. An diesem Katalysator Au/ $\text{TiO}_2\text{_a}$ wird ebenfalls der höchste CO_2 -Umsatz von 3.6 % erzielt. Die Au-Partikelgrößen in Au-haltigen Katalysatoren werden durch verschiedene Fällungsmethoden beeinflusst. Der Katalysator mit Au NP in der Größenordnung um die 7.5 nm (NH_3 als Fällungsreagenz) überzeugt bezüglich Aktivität und Propanolselektivität.

Schlussendlich wurden unterschiedliche Versuchsbedingungen (Temperatur, Eduktgaszusammensetzung) am Au/ $\text{TiO}_2\text{_a}$ Katalysator getestet. Eine Erkenntnis ist, dass Propanol ein Produkt aus der Reaktion von CO_2 mit C_2H_4 und H_2 ist. Des Weiteren ist Au/ $\text{TiO}_2\text{_a}$ langzeitstabil. Die optimalen Reaktionsparameter könnten wie folgt aussehen: 473 K, $\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4/\text{N}_2 = 1:1:1:1$, 2 MPa und $\tau = 45 \text{ g min l}^{-1}$. Die Temperatur ist der Parameter mit dem größten Einfluss auf die Aktivität und Selektivität. Daher werden im weiteren Verlauf der Arbeit die katalytischen Daten bei 473 K und 523 K präsentiert.

4 Alkalimetalle als Promotoren in goldhaltigen Katalysatoren

Inspiziert von den Ergebnissen der K-Co/SiO₂ Katalysatoren, bei denen eine Dotierung der Katalysatoren mit Kaliumnitrat eine Vielzahl von positiven Effekte herbeiführte, sollten auch auf dem aktivsten System aus Kapitel 3 (Au/TiO₂_a) Alkalimetalle in oxidischer Form abgelagert und anschließend getestet und charakterisiert werden [152, 155].

In der Literatur wurde bisher nicht über geträgerte Au-haltige Katalysatoren mit Alkalimetallen als Promotoren berichtet. Andererseits wird Kalium als Promoter häufig im Zusammenhang mit der FT-Synthese an Fe/Mn/K-Katalysatoren [156] aber auch mit der Hydrierung von CO₂ zu Kohlenwasserstoffen an K-dotierten Fe- oder Fe/Mn-Katalysatoren erwähnt [18, 95]. Dabei wird berichtet, dass die K-Dotierung in Fe-haltigen Katalysatoren die Chemisorption von CO durch elektronische Veränderung am Fe verbessert [156]. Auch wird über eine erhöhte Umsetzung von CO₂ an ähnlichen Katalysatoren berichtet [91, 97]. Durch die Anwesenheit von K₂O auf den Katalysatoren steigt die Selektivität zu den Olefinen in der CO₂-Hydrierung [91, 148]. Ausgehend vom Alkyl-Mechanismus für das Kettenwachstum in der FT-Synthese [157] werden zuerst die Olefine produziert, welche anschließend zum korrespondierenden Alkan hydriert werden. In Bezug auf die Synthese von Propanol aus CO₂ mit C₂H₄ und H₂ könnte dies eine Unterdrückung der unerwünschten Hydrierung von C₂H₄ durch die Anwesenheit von K₂O bedeuten. Der Grund für die verminderte Hydrieraktivität ist eine Schwächung der Fähigkeit zur H₂-Adsorption [90]. Dieser Effekt könnte in der Propanolsynthese einen negativen Einfluss auf die Aktivierung von CO₂ haben. Ebenfalls problematisch könnte eine zu hohe Konzentration an K sein, welche zu einer verringerten Aktivität des Katalysators führt [92, 158].

Iwasa *et al.* berichten über Alkalimetall-dotierte Pd/ZnO Katalysatoren für die selektive Oxidation von CO, bei denen Cs-dotierte Katalysatoren die größte Verbesserung zeigen [159]. Eine Veränderung der elektronischen Struktur und eine daraus folgende verbesserte Adsorption der Reaktanten werden postuliert. An CuZnCr-Katalysatoren bewirkt die Cs-Dotierung eine unvollständige Reduktion des Cu [160]. Es wird wiederholt berichtet, dass Cs homogen auf dem Katalysator verteilt ist [161, 162]. Diese homogene Verteilung wird erreicht, wenn die Cs-Imprägnierung in einem separaten Schritt erfolgt [162]. Zugleich ändert sich die Oberflächenacidität durch Cs und dadurch die CO₂-Adsorption. Auf Grund seiner größeren Masse sollte Cs im STEM sichtbar sein [163, 164]. Larichev zeigt, dass Cs sich auch auf den aktiven Metallen (hier: Ru) befindet und dessen elektronische Struktur verändert [163].

4.1 K-Au/TiO₂_a und Cs-Au/TiO₂_a Katalysatoren

Aufbauend auf den Ergebnissen aus dem Screening sowie der Literaturrecherche bezüglich des Effekts eines Alkalimetalls auf CO₂- und C₂H₄-Aktivierung wurden K-Au/TiO₂_a und Cs-Au/TiO₂_a Katalysatoren mit unterschiedlichen Alkalimetallkonzentrationen hergestellt und in der Propanolsynthese getestet. Anschließend wurden die gebrauchten Katalysatoren bezüglich ihrer chemisch-physikalischen Eigenschaften untersucht. Au/TiO₂_a (Kapitel 3.3) wird dabei als Referenzsystem dienen.

4.1.1 Charakterisierung

Tabelle 4-1 zeigt die Beladung an Au und K in den Katalysatoren ermittelt via ICP-OES. In den K-Au/TiO₂_a Katalysatoren weicht die Au-Beladung stärker von der Nominalen von 2 % g/g ab als in Cs-Au/TiO₂_a, da diese zu einem späteren Zeitpunkt mit einer optimierten Synthesevorschrift hergestellt wurden. In allen Katalysatoren liegt keine vollständige Fällung des Goldes auf dem Träger vor. Der Kaliumgehalt entspricht den nominalen Werten, während Cs nicht mit ICP-OES nachgewiesen werden kann. Im weiteren Verlauf der Arbeit wird die Alkalimetallbeladung in Atome nm⁻² angegeben, da die tatsächlichen Oberflächen der Trägermaterialien nach dem Versuch als auch die Molmassen der Alkalimetalle variieren.

Tabelle 4-1 Ausgewählte physikalisch-chemische Eigenschaften von K-Au/TiO₂_a und Cs-Au/TiO₂_a.

Katalysator	Beladung			$d_{\text{Au NP}}$	S_{BET}	S_{BET}
	/ % g/g		/ Atome nm ⁻²	/ nm ^[b]	/ m ² g ⁻¹ [c]	/ m ² g ⁻¹ [d]
K	Au	K	K ^[a]			
2.4K-Au/TiO ₂ _a	1.3	1.0	2.4	4.5	64	-
4.7K-Au/TiO ₂ _a	1.4	2.1	4.7	7.0	65	-
7.8K-Au/TiO ₂ _a	1.3	2.9	7.8	7.5 & 10.0	59	-
Cs	Au	Cs ^[a]	Cs ^[a]			
1.2Cs-Au/TiO ₂ _a	1.7	1	1.2	4.5	54	38
1.9Cs-Au/TiO ₂ _a	1.7	2	1.9	6.5	55	48
3.9Cs-Au/TiO ₂ _a	1.6	4	3.9	6.0	51	46
7.2Cs-Au/TiO ₂ _a	1.8	7	7.2	5.0	43	44
11.9Cs-Au/TiO ₂ _a	1.7	10	11.9	17.0	39	38
17.3Cs-Au/TiO ₂ _a	1.7	13	17.3	16.5	33	34

[a] Nominale Beladung. [b] $d_{\text{Au NP}}$ wurden mittels STEM bestimmt. [c] Frische Proben vor dem Experiment. [d] Gebrauchte Proben nach dem Experiment.

In Tabelle 4-1 sind auch die Größen der BET-Oberflächen von den frischen und gebrauchten Proben aufgeführt. Dabei fällt auf, dass mit steigender Alkalimetallbeladung die Oberfläche in den frischen Proben auf Grund einer möglichen Blockierung kleinerer Poren im $\text{TiO}_2\text{-a}$ (Anatas) abnimmt. Zusätzlich weisen die gebrauchten Katalysatoren wiederum kleinere BET-Oberflächen als die Frischen auf, insbesondere bei niedrigeren Cs-Konzentrationen.

Die Größe der Au NP wurde mittels ABF-STEM ermittelt (Tabelle 4-1). Abbildung 4-1 und Abbildung 4-2 zeigen die jeweiligen Übersichtsaufnahmen sowie die dazugehörigen Histogramme der Au NP aller dotierten Anatas-basierenden Katalysatoren. Die Größe der Au NP ist u.a. durch die Alkalimetallkonzentration auf dem Träger bestimmt. In Katalysatoren mit kleineren Mengen des Promoters ($< 7.8 \text{ Atome nm}^{-2}$) sind Au NP in der Größe zwischen 4.5 nm bis 7.5 nm zu sehen. Mit einer höheren Alkalimetallkonzentration sind deutlich größere Au NP zu beobachten. Dieser Effekt ist insbesondere an Cs-Au/ $\text{TiO}_2\text{-a}$ Katalysatoren zu erkennen. 11.9Cs-Au/ $\text{TiO}_2\text{-a}$ und 17.3Cs-Au/ $\text{TiO}_2\text{-a}$ besitzen Au NP in der Größenordnung von 17.0 nm bzw. 16.5 nm. Dieser Effekt könnte durch die vollständige Bedeckung des Trägers mit Cs erklärt werden, wodurch die Au NP zu Größeren kollabieren. Unter Berücksichtigung des Verlustes an Oberfläche durch die Cs-Imprägnierung sollte eine solche vollständige Bedeckung ab einer Cs-Beladung von $8 \text{ Cs-Atome nm}^{-2}$ vorliegen.

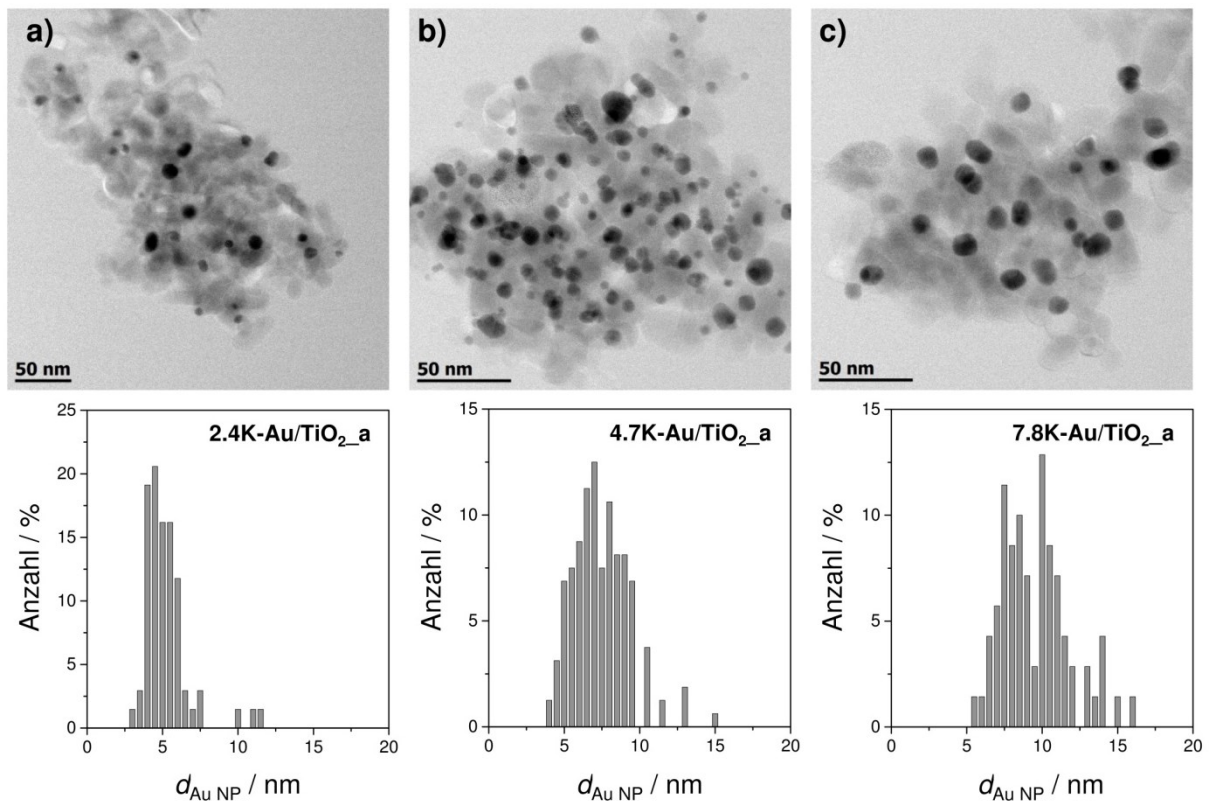


Abbildung 4-1 ABF-STEM-Aufnahmen und die dazugehörigen Histogramme der Au NP von a) 2.4K-Au/ $\text{TiO}_2\text{-a}$, b) 4.7K-Au/ $\text{TiO}_2\text{-a}$ und c) 7.8K-Au/ $\text{TiO}_2\text{-a}$ nach dem Experiment.

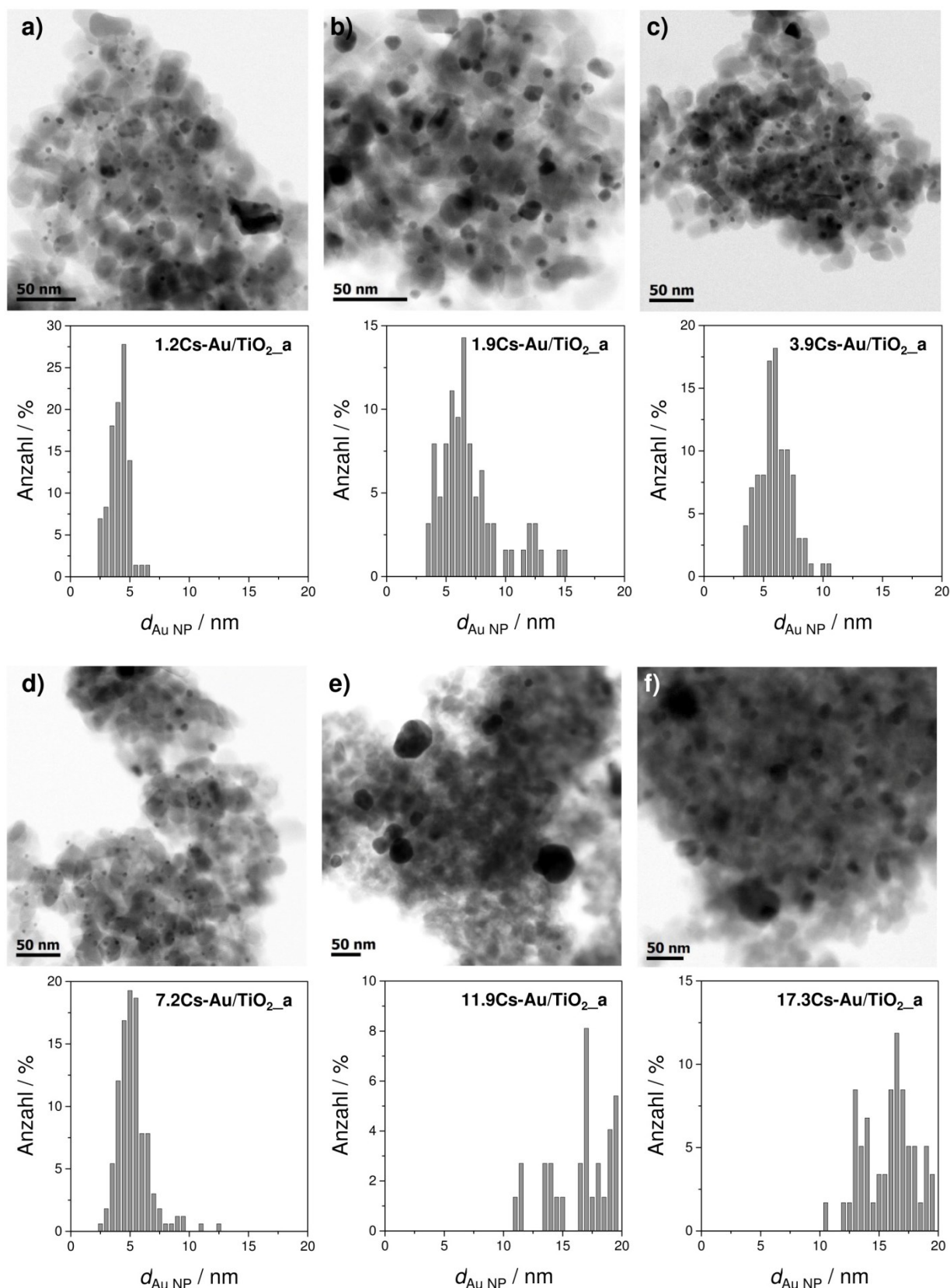


Abbildung 4-2 ABF-STEM Aufnahmen und die dazugehörigen Histogramme der Au NP von a) 1.2Cs-Au/TiO₂_a, b) 1.9Cs-Au/TiO₂_a, c) 3.9Cs-Au/TiO₂_a, d) 7.2Cs-Au/TiO₂_a, e) 11.9Cs-Au/TiO₂_a und f) 17.3Cs-Au/TiO₂_a nach dem Experiment.

Zusätzlich zu den gebrauchten Katalysatoren nach der Reaktion wurden auch stichpunktartig einige frische Proben im STEM untersucht. Diese unterscheiden sich in der Größenverteilung nicht signifikant von ihren gebrauchten Gegenständen, wodurch ein Sintern der Au NP während der Reaktion ausgeschlossen wird (Abbildung A-5).

Zusätzlich zum STEM wurden die Katalysatoren im REM bezüglich ihrer Morphologie sowie der Verteilung der Au NP untersucht. Beginnend mit Letzterer zeigt Abbildung 4-3b eine Aufnahme von 7.8K-Au/TiO₂_a im Rückstreuелеlektronenkontrast BSE (engl. *backscattered electrons*). Darin ist zu erkennen, dass die Au NP nicht homogen auf dem Träger verteilt sind. Neben einigen TiO₂_a-Agglomeraten, welche eine hohe Konzentration an Au NP aufweisen, gibt es viele TiO₂_a-Agglomerate mit sehr wenigen Au NP auf deren Oberfläche. Auf den jeweiligen Agglomeraten liegt eine homogene Verteilung der Au NP vor. Zusätzlich sind einige wenige Au NP in der Größe von ca. 40 nm zu sehen. Abbildung 4-3a zeigt die Morphologie des Trägers am Beispiel Au/TiO₂_a stellvertretend für alle TiO₂_a-basierenden Katalysatoren. Abbildung A-6 zeigt zusätzlich die Morphologie des unbehandelten TiO₂_a (Anatas) sowie jene Morphologie nach der Fällung von Au(OH)₃ und der Imprägnierung mit K vor und nach dem Experiment. In TiO₂_a (Anatas) sind überwiegend Quadrate mit abgerundeten Ecken in der Größe zwischen 20 – 30 nm zu erkennen. Die Morphologie der TiO₂-Partikel ändert sich während der Fällung von Au(OH)₃ bzw. Imprägnierung mit KNO₃ nur minimal. So schrumpfen die TiO₂_a-Partikel im frischen 7.8K-Au/TiO₂_a auf 11 – 23 nm und im gebrauchten 7.8K-Au/TiO₂_a auf 13 – 22 nm. Folglich ändert sich die Morphologie nicht im Experiment aber während der Präparation des Katalysators. Die alkalischen Bedingungen während der Fällung von Au(OH)₃ mit der NH₃-Lösung könnten dieses Schrumpfen der TiO₂_a-Partikel hervorrufen.

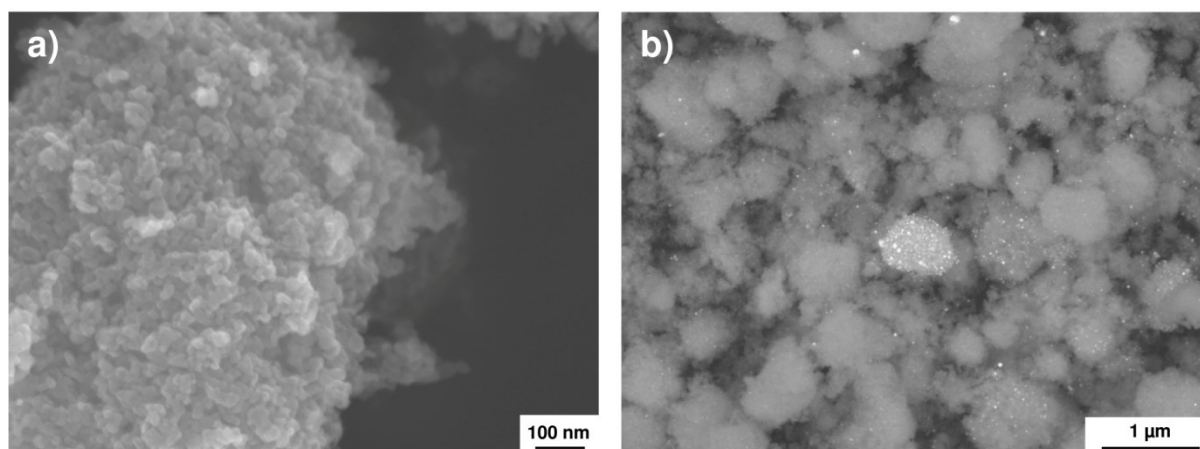


Abbildung 4-3 REM-Abbildungen von a) Au/TiO₂_a (gebraucht) aufgenommen im SE-Modus (Morphologie) und b) 7.8K-Au/TiO₂_a (gebraucht) im BSE-Modus (z Kontrast).

Die Cs-haltigen Katalysatoren wurden mittels HAADF-STEM genauer untersucht, um u.a. Einblicke in die Lage des Promoters zu bekommen. In K-Au/TiO₂_a Katalysatoren ist dies auf Grund der ähnlichen molaren Massen von K und Ti kaum möglich. Abbildung 4-4 zeigt HAADF-STEM-Aufnahmen von 3.9Cs-Au/TiO₂_a und 7.2Cs-Au/TiO₂_a sowie von Au/TiO₂_a zum Vergleich. Weitere Aufnahmen der anderen Cs-haltigen Katalysatoren befinden sich in Abbildung A-7. Neben den Au NP (größere, weiße Partikel) sind viele weiße Punkte auf den Cs-Au/TiO₂_a Katalysatoren zu erkennen, welche nicht auf Au/TiO₂_a zu finden sind. Zusätzlich steigt die sichtbare Anzahl dieser weißen Punkte mit der nominalen Konzentration an Cs in Cs-Au/TiO₂_a an. Auf Katalysatoren mit einer hohen Cs-Beladung konnte mittels EDA Cs in Gebieten mit einer hohen Anzahl der weißen Punkte eindeutig nachgewiesen werden (Abbildung A-17). Daher entsprechen die weißen Punkte in den Abbildungen Cs-Atome, welche homogen auf dem Träger verteilt sind.

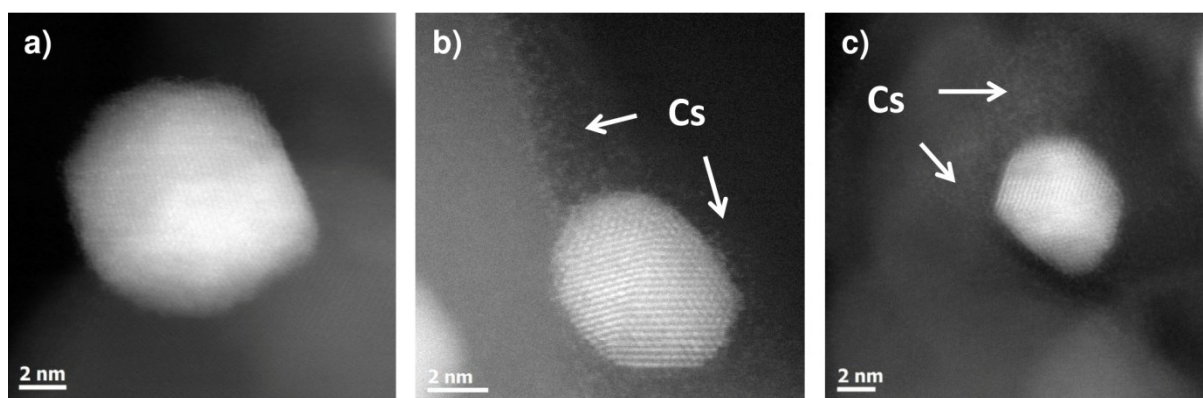


Abbildung 4-4 HAADF-STEM-Aufnahmen von a) Au/TiO₂_a, b) 3.9Cs-Au/TiO₂_a und c) 7.2Cs-Au/TiO₂_a nach dem Experiment.

Eine augenscheinliche Ansammlung von Cs an den Rändern des Trägers, wie in Abbildung 4-4b sichtbar, entsteht durch die Betrachtung einer zum Laserstrahl parallel ausgerichteten Oberfläche. Es gibt keine Agglomeration von Cs, auch nicht nach längerer Exposition der Probe im Laserstrahl. Jedenfalls kann an diesen Stellen die qualitative Analyse durchgeführt werden. Die Proben mit einer hohen Cs-Konzentration (≥ 8 Atome nm⁻²) eignen sich am besten für die visuelle Identifikation von Cs. An 17.3Cs-Au/TiO₂_a wird sogar eine vollständige Bedeckung des Trägers mit Cs beobachtet (Abbildung A-7d).

Des Weiteren werden auch aus der Gitterstruktur gelöste Atome auf den Au NP beobachtet, welche nicht eindeutig zu Au oder Cs zugeordnet werden können (ausgefrante Ränder an den Au NP in Abbildung 4-4b). Zur Untersuchung dieser Tatsache wurden zusätzlich XP- und UV-vis-Spektren aufgezeichnet.

Zur Überprüfung des Effektes des Alkalimetalls auf den Oxidationszustand von Au wurden XPS-Untersuchungen durchgeführt. Dabei wird auch der Oxidationszustand des Alkalimetalls

ermittelt. Abbildung 4-5 zeigt die Ergebnisse dieser Untersuchung für 1.2Cs-Au/TiO₂_a, 3.9Cs-Au/TiO₂_a und 17.3Cs-Au/TiO₂_a. Bezüglich der Oxidationszahl von Cs ist diese wie erwartet in dem höchsten Zustand (Cs⁺). Einzig im frischen 17.3Cs-Au/TiO₂_a werden zwei unterschiedliche Signale (723.4 eV und 726.8 eV) für Cs⁺ beobachtet, während der gebrauchte 17.3Cs-Au/TiO₂_a nur ein Signal (Cs₂O) aufweist (Abbildung 4-5f). Es wird vermutet, dass im frischen Zustand sowohl Cs₂O als auch nicht vollständig (während der Kalzinierung) zersetztes CsNO₃ vorliegen. Letzteres wird unter Reaktionsbedingungen vollständig zum Cs₂O umgewandelt.

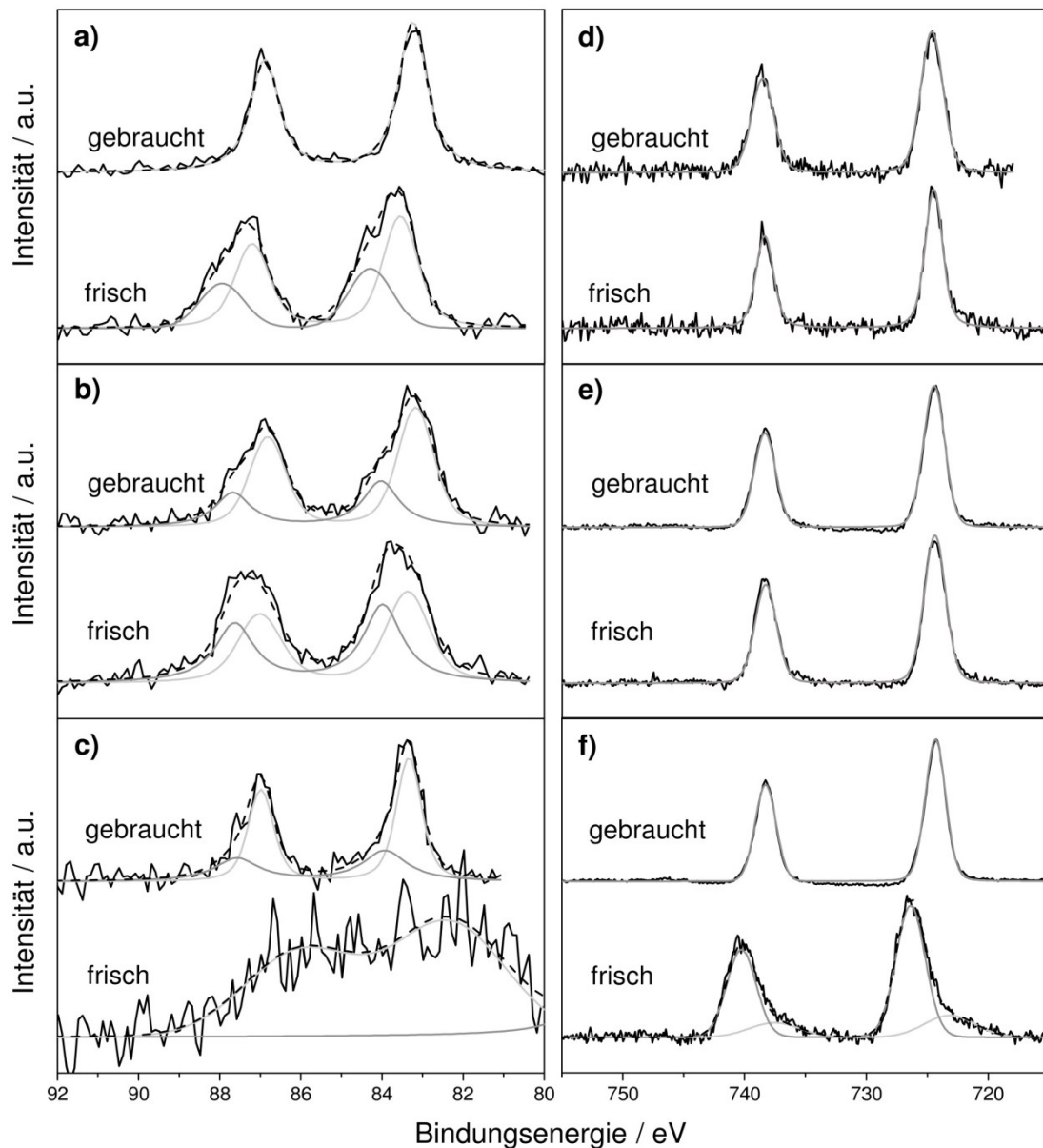


Abbildung 4-5 XP-Spektren von 1.2Cs-Au/TiO₂_a (a + d), 3.9Cs-Au/TiO₂_a (b + e) und 17.3Cs-Au/TiO₂_a (c + f) vor und nach dem Experiment. a - c) Au4f-Peak (— —) bestehend aus Au⁰ (—) und Au^{δ+} (—). Das Signal von 17.3Cs-Au/TiO₂_a (frisch) ist vom Cs4d-Signal beeinflusst. d - f) Cs3d-Peak von Cs⁺ (— & —).

Abbildung 4-5 a-c zeigt den Oxidationszustand von Au (Au4f-Signal) in den untersuchten Katalysatoren. Diese Signale sind bei tieferen Bindungsenergien (< 81 eV) auf Grund des darauffolgenden Cs4d-Signal abgeschnitten. Das Spektrum vom frischen 17.3Cs-Au/TiO₂_a wird zusätzlich durch dieses Signal beeinflusst. Das Au-Signal kann für alle Katalysatoren in metallisches Au⁰ (hellgraue Linie) und in partiell geladenes Au^{δ+} (dunkelgraue Linie) unterteilt werden. Durch den Einfluss des Trägermaterials ist das Au⁰-Signal (Literatur: 84 eV) zu tieferen Bindungsenergien verschoben (ca. 83.3 eV). Somit entspricht die Schulter bei höheren Bindungsenergien einem oxidierten Zustand (Au^{δ+}), wobei die Anwesenheit von Au⁺ und Au³⁺ auf Grund der Bindungsenergien ausgeschlossen wird.

Die Au-Signale in den XP-Spektren sind abhängig von der Cs-Konzentration aber auch von der Verwendung des Katalysators unter CO₂/H₂/C₂H₄-Bedingungen. Abbildung 4-5a zeigt das XP-Spektrum von 1.2Cs-Au/TiO₂_a im frischen Zustand, welches beides Au⁰ und Au^{δ+} aufweist, während nach dem Experiment nur noch Au⁰ zu erkennen ist. In 3.9Cs-Au/TiO₂_a sind vor und nach dem Experiment Au⁰ (83.4 eV) und Au^{δ+} (84.0 eV) vorhanden (Abbildung 4-5b), wobei während der Reaktion die Konzentration an Au⁰ zunimmt und gleichzeitig die von Au^{δ+} abnimmt, jedoch anders als im 1.2Cs-Au/TiO₂_a nicht komplett verschwindet. Das XP-Spektrum vom frischen 17.3Cs-Au/TiO₂_a ist auf Grund der hohen Cs-Oberflächenkonzentration durch ein starkes Rauschen gekennzeichnet (Abbildung 4-5c), weshalb dieses Spektrum nicht eindeutig interpretiert werden kann. Im gebrauchten 17.3Cs-Au/TiO₂_a werden sowohl Au⁰ als auch Au^{δ+} identifiziert.

Bei der Betrachtung des Verhältnisses Au^{δ+}/Au⁰ in den gebrauchten Katalysatoren fällt auf, dass dieses mit steigender Cs-Konzentration in Cs-Au/TiO₂_a ebenfalls ansteigt. 1.2Cs-Au/TiO₂_a zeigt noch nicht einmal Au^{δ+}. Daher kann abgeleitet werden, dass Cs₂O für die Anwesenheit von Au^{δ+} notwendig ist. Dies wäre nur dann möglich, wenn Cs₂O entweder auf den Au NP lokalisiert oder sogar in die Au NP eingebaut wäre. Es wird ausgeschlossen, dass Au^{δ+} durch die Grenzfläche von Au NP und TiO₂_a (Anatas) entsteht, da ansonsten der gebrauchte 1.2Cs-Au/TiO₂_a auch Au^{δ+} zeigen müsste. In diesem Katalysator ist die Konzentration an Cs₂O so gering, dass entweder kein Cs₂O auf den Au NP abgelagert wurde oder die Menge an Cs₂O zu gering ist, um Au^{δ+} zu stabilisieren. Auch eine zu kleine Konzentration an Au^{δ+} wäre denkbar. Erst mit steigender Cs-Konzentration wird Au^{δ+} soweit stabilisiert, dass eine vollständige Reduktion des Goldes nicht mehr möglich ist. Von einem ähnlichen Effekt wird auch an Cs-dotierten Cu-Zn-Cr-Oxid Katalysatoren berichtet, in welchen Cs₂O die vollständige Reduktion von Cu unterbindet [160].

Für die Überprüfung der Annahme, dass Cs_2O auf oder in der Nähe der Au NP lokalisiert ist, wurden *in situ* UV-vis-Spektren während der Oxidation und Reduktion von zwei repräsentativen Katalysatoren, einem ohne ($\text{Au/TiO}_2\text{_a}$) und einem mit ausreichender Menge an Cs ($3.9\text{Cs-Au/TiO}_2\text{_a}$), gemessen. Dafür wurden die frisch oxidierten Katalysatoren in einem N_2 -Strom auf 523 K erhitzt. Abbildung 4-6 zeigt die jeweiligen Spektren der beiden Katalysatoren in Abhängigkeit von der jeweiligen (Vor-)Behandlung. Die Absorption mit einem Maximum bei ca. 300 nm entspricht dem Übergang in der Bandlücke des $\text{TiO}_2\text{_a}$ (Anatas) [165], während die Absorption zwischen 400 nm und 800 nm mit einem Maximum bei ca. 550 nm der Oberflächen-Plasmonenresonanz (engl. *surface plasmon resonance*, SPR) der Au NP zugeordnet wird [166]. Das Spektrum von $\text{Au/TiO}_2\text{_a}$ ändert sich während der Behandlung im H_2 -haltigen Strom (20 % H_2 in N_2) nicht (Abbildung 4-6a). Daher sind die Oxidationszustände in $\text{Au/TiO}_2\text{_a}$, unabhängig von den oxidativen oder reduktiven Bedingungen, dieselben, nämlich Ti^{4+} und Au^0 . Im Gegensatz dazu zeigt die Reduktion von $3.9\text{Cs-Au/TiO}_2\text{_a}$ eine signifikante Verringerung der SPR-Bande (Abbildung 4-6c). Da weder die Position der UV-vis-Sonde noch die Reaktionstemperatur beim Wechsel vom N_2 -haltigen zum H_2 -haltigen Strom verändert wurden, stammt die Abnahme der SPR-Bande im Spektrum von einer Veränderung der Au NP während der Reduktion.

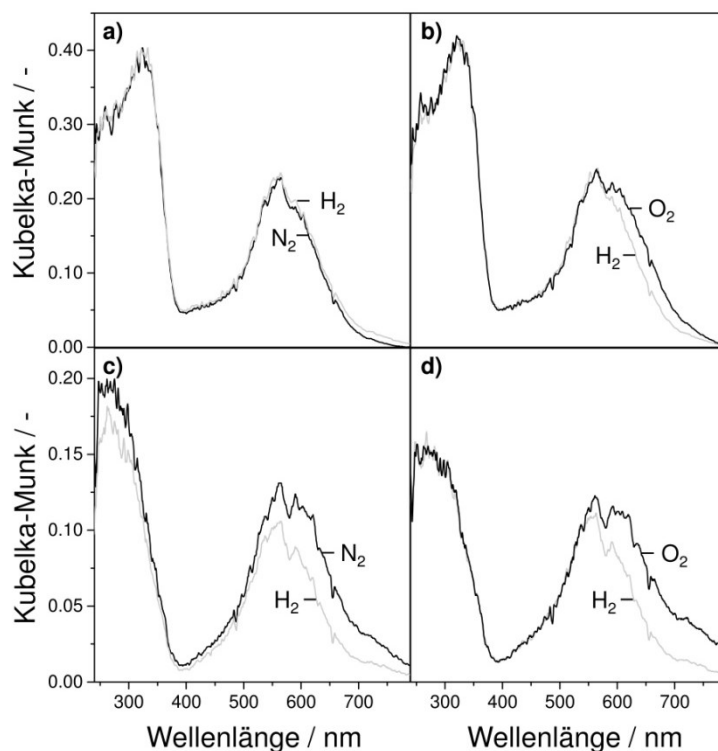


Abbildung 4-6 UV-vis-Spektren von a - b) $\text{Au/TiO}_2\text{_a}$ und c - d) $3.9\text{Cs-Au/TiO}_2\text{_a}$ während der Reduktion (a, c) und Oxidation (b, d) bei 523 K und 0.1 MPa innerhalb von 3 min. Die Proben wurden vor diesem Experiment unter denselben Bedingungen oxidiert.

Anschließend an den Untersuchungen mit einem H₂-Strom wurden analoge Untersuchungen mit einem O₂-Strom an Au/TiO₂_a und 3.9Cs-Au/TiO₂_a durchgeführt. Abbildung 4-6b und Abbildung 4-6d zeigen, dass in beiden Fällen die Intensität der SPR-Bande während der Oxidation zunimmt, jedoch im unterschiedlichen Maße. Die SPR-Bande lässt Aussagen über die Größe der Au NP zu. Somit können über die Änderung der Intensität der SPR-Bande auch Aussagen über die Änderung der Größe der Au NP gemacht werden. Gemäß Haiss *et al.* [166] kann die Größe der Au NP über Gleichung (4.1) bestimmt werden:

$$d_{\text{Au NP}} = \exp\left(B_1 \frac{A_{\text{SPR}}}{A_{400}} - B_2\right) \quad (4.1)$$

wobei A_{SPR} die Absorbanz der SPR-Bande am Maximum und A_{400} eine Absorbanz außerhalb der SPR-Bande bei 400 nm darstellt. B_1 und B_2 sind Konstanten der Kalibrierung. Somit hängt die Größe der Au NP vom Verhältnis A_{SPR}/A_{400} ab. Da dasselbe Spektrometer verwendet wurde und die Katalysatoren unter denselben Bedingungen untersucht wurden, kann Gleichung (4.1) vereinfacht werden zu:

$$d_{\text{Au NP}} \sim \exp\left(\frac{A_{\text{SPR}}}{A_{400}}\right) \quad (4.2)$$

Der oxidierte Katalysator 3.9Cs-Au/TiO₂_a besitzt ein größeres Verhältnis von A_{SPR}/A_{400} im Vergleich zu seinem reduzierten Gegenstück, während beide Verhältnisse in Au/TiO₂_a identisch sind. Gemäß Gleichung (4.2) sind die Au NP im oxidierten 3.9Cs-Au/TiO₂_a größer. Analog dazu schrumpfen die Au NP während der Reduktion, was ebenfalls in den STEM-Aufnahmen vom frischen und gebrauchten 1.2Cs-Au/TiO₂_a ansatzweise zu erkennen ist (Abbildung A-5). Unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus STEM und XPS werden folgende Vermutungen über das Wachsen und Schrumpfen der Au NP unter oxidativen bzw. reduktiven Bedingungen gemacht. Im Laufe der Oxidation könnte metallisches Au⁰ anoxidiert werden, wodurch Au^{δ+} entsteht. Au^{δ+} könnte nur dann stabilisiert werden, wenn Sauerstoff in die Au NP Oberfläche eingebaut wäre. Das Resultat dieses möglichen Einbaus wäre, dass die Au NP in ihrer Größe wachsen könnten. Während der Reduktion könnte der Sauerstoff wieder entfernt werden, wodurch die Au NP auf ihre Ausgangsgröße schrumpfen würden. Da diese Beobachtungen der sich geänderten Au NP Größen hauptsächlich für 3.9Cs-Au/TiO₂_a und weniger für Au/TiO₂_a gelten, könnte die Anwesenheit von Cs₂O für die Stabilisierung von Au^{δ+} und der Veränderung der Größe der Au NP während der Reduktion/Oxidation verantwortlich sein. Daher wird unter Berücksichtigung der STEM-Aufnahmen geschlussfolgert, dass Cs₂O entweder in der äußersten Schicht der Au NP oder auf den Au NP lokalisiert ist.

Die oben beschriebenen Erkenntnisse stammen von den Cs-haltigen Au/TiO₂_a Katalysatoren. Zur Überprüfung der Theorie, dass die Anwesenheit des Promoters im Allgemeinen zur Ausbildung von Au^{δ+} führt, wurden 4.7K-Au/TiO₂_a sowie eine Probe ohne Kalium (Au/TiO₂_a) im XPS untersucht. Abbildung 4-7 zeigt die Ergebnisse für diese beiden Katalysatoren. Wie zu vermuten ist, zeigt Au/TiO₂_a (Abbildung 4-7a) kein Au^{δ+}, sondern nur metallisches Au. Identisch dazu besitzt 4.7K-Au/TiO₂_a ebenfalls nur Au⁰ (Abbildung 4-7b), wobei die Konzentration an Au^{δ+} zu gering sein könnte.

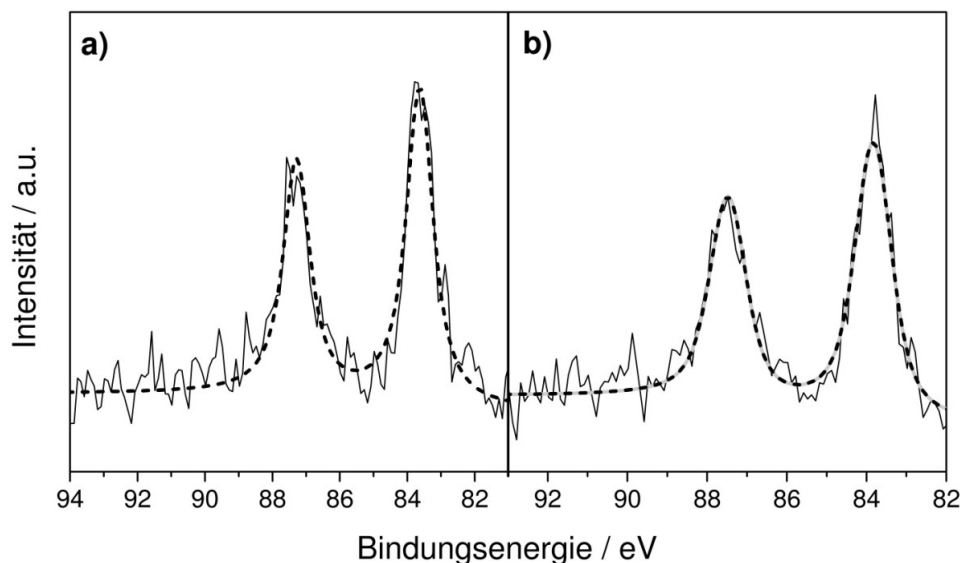


Abbildung 4-7 Au4f-Peak in den XP-Spektren von a) Au/TiO₂_a und b) 4.7K-Au/TiO₂_a nach dem Experiment. Die gestrichelte Linie ist an das Originalsignal angepasst während die hellgraue Linie Au⁰ entspricht.

Die Erkenntnis, dass der reduzierte 4.7K-Au/TiO₂_a nur Au⁰ besitzt, steht vorerst widersprüchlich zu der Vermutung, dass das Alkalimetall generell Au^{δ+} erzeugt. Bei der Betrachtung der katalytischen Daten (Kapitel 4.1.2) zeigt sich, dass die Dotierung von Au/TiO₂_a mit K oder Cs dieselben Veränderungen bezüglich Aktivität und Selektivität bewirkt. Aus diesem Grund wird vermutet, dass die K-Konzentration in 4.7K-Au/TiO₂_a (2.1 % g/g) zu gering ist und dadurch Au^{δ+} im XPS nicht sichtbar wird, ähnlich dem 1.2Cs-Au/TiO₂_a (1 % g/g). Es wird demnach postuliert, dass auch K-Au/TiO₂_a Katalysatoren mit ausreichender Menge an K Au^{δ+} besitzen.

4.1.2 Katalytisches Verhalten von Cs- und K-Au/TiO₂_a

Unterschiedlich beladene K-Au/TiO₂_a und Cs-Au/TiO₂_a Katalysatoren wurden bezüglich ihrer Aktivität und Selektivität in der Umsetzung von CO₂ mit C₂H₄ und H₂ zu Propanol bei 2 MPa und 473 K sowie 523 K getestet. Die Kontaktzeit wurde für die folgenden Aktivitätsmessungen auf 45 g min⁻¹ festgesetzt.

Abbildung 4-8 stellt den Umsatz an CO_2 und C_2H_4 in Abhängigkeit der scheinbaren Oberflächendichte an K_2O bzw. Cs_2O in den jeweiligen Katalysatoren dar. $\text{Au/TiO}_2\text{_a}$ zeigt den höchsten Umsatz an CO_2 bei beiden Temperaturen. Durch das Dotieren der Katalysatoren mit K bzw. Cs sinkt der Umsatz an CO_2 kontinuierlich mit deren Konzentration. So fällt der CO_2 -Umsatz für Cs-haltige Katalysatoren von 3.6 % an $\text{Au/TiO}_2\text{_a}$ auf nur 0.7 % an 17.3Cs- $\text{Au/TiO}_2\text{_a}$ bei 473 K ab. Durch eine Erhöhung der Temperatur auf 523 K wird der Umsatz an CO_2 logischerweise gesteigert. Analog zu 473 K fällt auch hier der Umsatz mit steigender Alkalimetallkonzentration ab, jedoch weniger stark. So sinkt der Umsatz an CO_2 von 6.2 % an $\text{Au/TiO}_2\text{_a}$ auf 4.1 % an 11.9Cs- $\text{Au/TiO}_2\text{_a}$. Die K- $\text{Au/TiO}_2\text{_a}$ Katalysatoren verhalten sich analog zu den Cs- $\text{Au/TiO}_2\text{_a}$ Katalysatoren bezüglich des CO_2 -Umsatzes (Abbildung 4-8a).

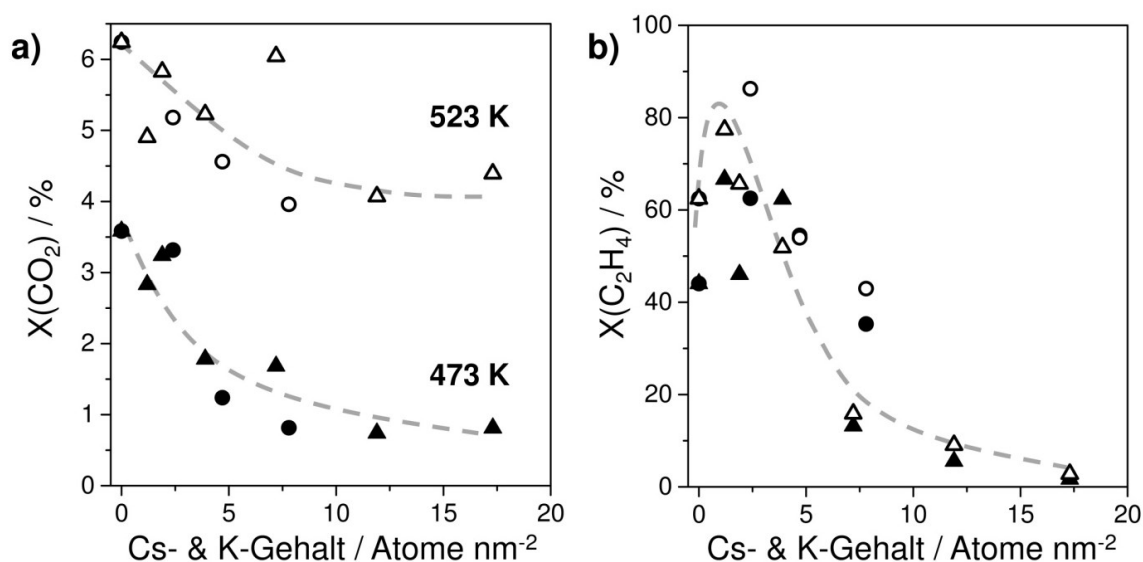


Abbildung 4-8 Umsatz an a) CO_2 und b) C_2H_4 an K- $\text{Au/TiO}_2\text{_a}$ ($\bullet + \circ$) und Cs- $\text{Au/TiO}_2\text{_a}$ ($\blacktriangle + \triangle$) bei 473 K (geschlossene Symbole) und 523 K (offene Symbole) als Funktion der Alkalimetallbeladung. Reaktionsbedingungen: 2 MPa, $\tau = 45 \text{ g min l}^{-1}$, $\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4/\text{N}_2 = 1:1:1:1$.

Auch der Umsatz an C_2H_4 wird durch die Anwesenheit von K_2O bzw. Cs_2O beeinflusst (Abbildung 4-8b). Allgemein wird an den meisten Katalysatoren ein viel höherer Umsatz an C_2H_4 als an CO_2 gemessen, da ein großer Anteil des Ethylens zum Ethan hydriert und nicht für die Synthese von Propanol verwendet wird. Neben Ethan werden Butene als Produkte der C_2H_4 -Dimerisierung gefunden, allerdings nur bei 523 K und nur in sehr kleinen Mengen.

Der Umsatz an C_2H_4 ändert sich mit steigender Beladung des Alkalimetalls. Anders als beim CO_2 -Umsatz, welcher deutlich von der Temperatur abhängig ist, ist der Umsatz an C_2H_4 vielmehr durch die Konzentration des Alkalimetalls bestimmt und weniger durch die Temperatur. An beiden Katalysatorsystemen durchläuft der C_2H_4 -Umsatz ein Maximum. An

den K-Au/TiO₂_a Katalysatoren steigt durch die Dotierung mit 1.2 K-Atome nm⁻² der Umsatz an C₂H₄ bei 473 K von 44 % auf 63 % (523 K: 62 % auf 86 %) an. Mit steigendem K-Gehalt fällt der Umsatz auf 35 % (473 K) bzw. 43 % (523 K) an 7.8K-Au/TiO₂_a ab. An Cs-Au/TiO₂_a Katalysatoren ist der Anstieg des Umsatzes durch Cs-Imprägnierung schwächer ausgeprägt und zusätzlich fällt der Umsatz bei höheren Beladungen viel stärker ab. So z.B. wird an 7.2Cs-Au/TiO₂_a bei 473 K ein Umsatz an C₂H₄ von nur 13 % gefunden während bei einer vergleichbaren Oberflächenkonzentration an K der Umsatz bei 35 % liegt. Mit einer weiteren Erhöhung der Cs-Konzentration geht der Umsatz auf bis zu 2 % bei 473 K (3 % bei 523 K) an 17.3Cs-Au/TiO₂_a zurück.

Abbildung 4-9 zeigt die Selektivität zu CO, Propanal und Propanol bezogen auf CO₂ bei 473 K und 523 K an (K-) bzw. (Cs-)Au/TiO₂_a. Neben diesen Produkten sind nur noch Propan und C₆-Kohlenwasserstoffe in sehr geringen Mengen detektiert worden. Um die Katalysatoren hinsichtlich ihrer Selektivität exakt vergleichen zu können, wurde im Experiment die Kontaktzeit variiert, wodurch einheitliche CO₂-Umsätze von etwa 2 % bei 473 K und ca. 5 % bei 523 K erreicht wurden. Die Selektivität zu Propanal liegt an allen Katalysatoren unter 4 %. Daher bezieht sich die folgende Beschreibung der Selektivität nur auf CO und Propanol. Für das K-Au/TiO₂_a System gilt bei 473 K, dass durch die Dotierung von Au/TiO₂_a mit K die Selektivität zu CO drastisch kleiner wird und gleichzeitig die Selektivität zu Propanol zunimmt. Ab einer Beladung von 4.7 K-Atome nm⁻² wird kein CO mehr detektiert, dafür eine kombinierte *oxo*-Selektivität (Propanol + Propanal) von 100 %. Bei 523 K steigt die Selektivität zu Propanol ebenfalls mit dem K-Gehalt an, dennoch ist die höchste Selektivität zu Propanol nur 46 % an 7.8K-Au/TiO₂_a. Die Cs-Au/TiO₂_a Katalysatoren zeigen analoge Ergebnisse wie die K-Au/TiO₂_a Katalysatoren. An den Cs-Au/TiO₂_a Katalysatoren fällt nach dem Erreichen der *oxo*-Selektivität von 100 % bei 473 K bzw. das Maximum von 54 % bei 523 K an 3.9Cs-Au/TiO₂_a die Selektivität zu Propanol wieder ab. Während an 7.2Cs-Au/TiO₂_a bei 473 K eine noch zufriedenstellende Selektivität zu Propanol von 87 % erreicht wird, fällt diese an 11.9Cs- und 17.3Cs-Au/TiO₂_a stark ab. An 17.3Cs-Au/TiO₂_a beträgt die Selektivität zu Propanol lediglich 2 % bei beiden Temperaturen. Die Selektivität zu Propanol bezogen auf C₂H₄ liegt deutlich unter der bezogen auf CO₂ und durchläuft an Cs-Au/TiO₂_a Katalysatoren bei beiden Temperaturen ein Maximum mit einer Erhöhung der Promoterkonzentration. Dieses Maximum wird an 7.2Cs-Au/TiO₂_a mit 13 % bei 473 K und 14 % bei 523 K beobachtet. An allen K-Au/TiO₂_a Katalysatoren bleibt die Selektivität zu Propanol bezogen auf C₂H₄ unter 4 %.

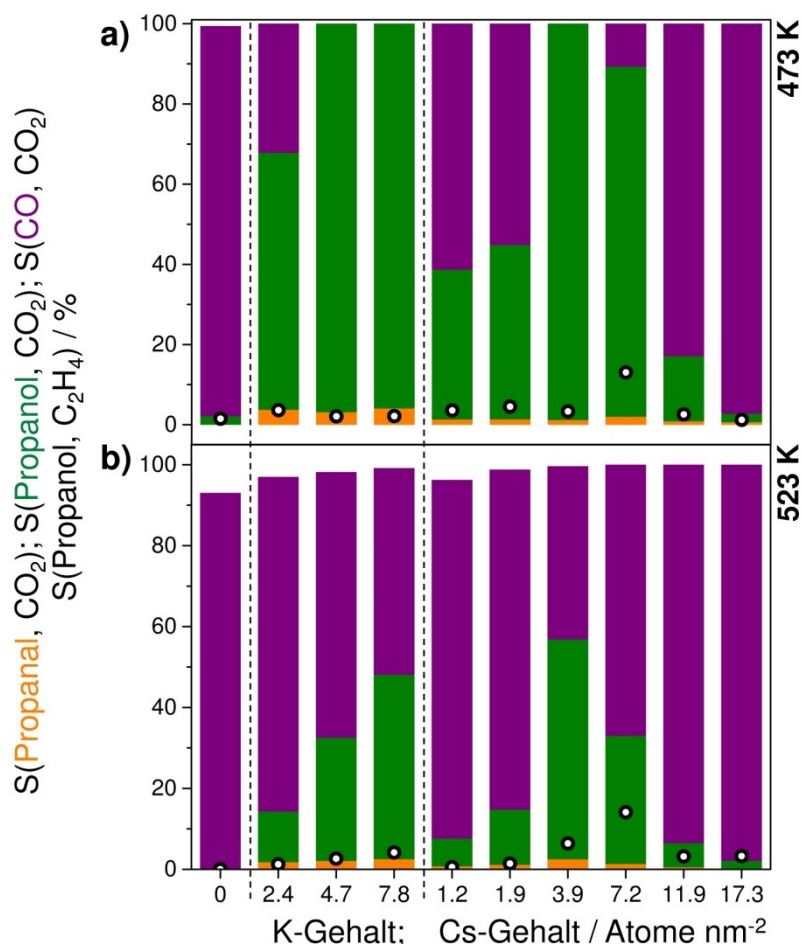


Abbildung 4-9 Selektivität zu CO (lila), Propanol (grün) und Propanal (orange) bezogen auf CO_2 sowie Selektivität zu Propanol bezogen auf C_2H_4 (●) als Funktion des K- bzw. Cs-Gehalts in K- bzw. Cs-Au/TiO₂_a bei a) 473 K und b) 523 K. In a) und b) wurde die Selektivität bei annähernd gleichem CO_2 -Umsatz von ca. 2 % bzw. 5 % betrachtet. Reaktionsbedingungen: 2 MPa, $\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4/\text{N}_2 = 1:1:1:1$.

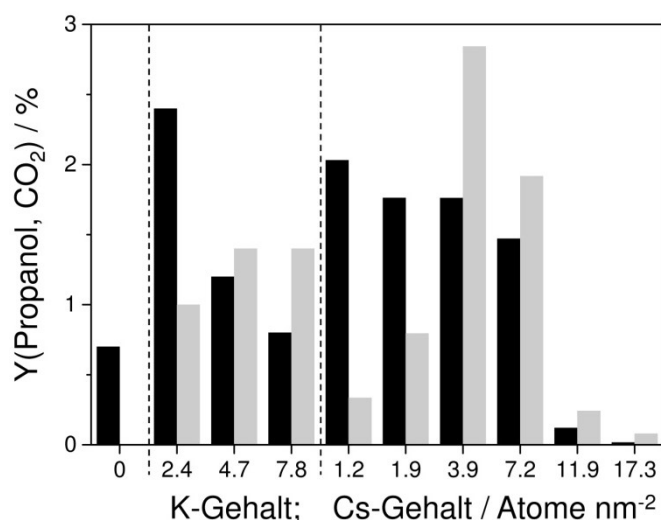


Abbildung 4-10 Ausbeute an Propanol bezogen auf CO_2 gegen den K- bzw. Cs-Gehalt in K- bzw. Cs-Au/TiO₂_a bei 473 K (schwarz) und 523 K (hellgrau). Reaktionsbedingungen: 2 MPa, $\tau = 45 \text{ g min l}^{-1}$, $\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4/\text{N}_2 = 1:1:1:1$.

Abschließend wird die Ausbeute an Propanol bezogen auf CO_2 an den jeweiligen Katalysatoren und bei der jeweiligen Temperatur in Abbildung 4-10 betrachtet. Bei 473 K steigt die Ausbeute mit der Dotierung von $\text{Au/TiO}_2\text{-a}$ mit K bzw. Cs an. Mit einer Erhöhung der Konzentrationen des Alkalimetalls fällt die Ausbeute kontinuierlich ab. $2.4\text{K-Au/TiO}_2\text{-a}$ zeigt die höchste Ausbeute von 2.4 % bei 473 K. Bei 523 K ist es $3.9\text{Cs-Au/TiO}_2\text{-a}$, welcher die höchste Ausbeute von 2.8 % aufweist. Anders als bei 473 K steigt bei dieser Temperatur die Ausbeute an Propanol mit der Beladung des Alkalimetalls an, fällt allerdings mit höheren Beladungen an Cs ($> 4 \text{ Cs-Atome nm}^{-2}$) auch wieder sehr stark ab.

4.2 Diskussion

Die katalytischen Daten der K- und Cs- $\text{Au/TiO}_2\text{-a}$ Katalysatoren sollen unter Berücksichtigung der Charakterisierung im Detail diskutiert werden. Für diese Diskussion wird das Reaktionsschema aus Schema 1-2 als Grundlage verwendet. In diesem Schema wird beschrieben, dass CO_2 zuerst zu CO umgewandelt wird. Das CO wird in der Hydroformylierung von C_2H_4 zum Propanal benötigt. Letzteres wird schlussendlich zum Propanol hydriert.

Die katalytischen Daten von K- $\text{Au/TiO}_2\text{-a}$ und Cs- $\text{Au/TiO}_2\text{-a}$ zeigen, dass der Umsatz an CO_2 bei 473 K kontinuierlich mit dem Alkalimetallgehalt abfällt. Im Gegensatz dazu zeigt der Umsatz an C_2H_4 ein Maximum im Bereich von 1 bis 5 Cs-Atome nm^{-2} in Cs- $\text{Au/TiO}_2\text{-a}$; mit höheren Cs-Beladungen fällt der C_2H_4 -Umsatz sehr stark ab. Diese unterschiedlichen Abhängigkeiten des CO_2 - und C_2H_4 -Umsatzes vom Alkalimetallgehalt weisen auf eine Aktivierung beider Reaktanten an unterschiedlichen Zentren hin. CO_2 könnte auf dem Träger in unmittelbarer Nähe der Au NP adsorbiert und von auf den Au NP adsorbierten H-Spezies [167, 168] zu CO reduziert werden. C_2H_4 -Hydroformylierung und -Hydrierung könnten auf der Oberfläche der Au NP stattfinden. Der rapide Abfall des C_2H_4 -Umsatzes an Cs- $\text{Au/TiO}_2\text{-a}$ Katalysatoren mit mehr als 5 Cs-Atome nm^{-2} könnte durch die (fast) vollständige Bedeckung des Trägers und der Au NP mit Cs_2O erklärt werden. Theoretisch wäre ab einer Beladung von ca. 8 Cs-Atome nm^{-2} der Katalysator vollständig mit Cs_2O bedeckt. Cs_2O könnte die aktiven Zentren auf den Au NP blockieren und die Acidität des Katalysators verringern. Dadurch würde die Adsorption von C_2H_4 gehemmt werden. Dieser scheinbar fehlende Abfall des C_2H_4 -Umsatzes an K- $\text{Au/TiO}_2\text{-a}$ könnte damit erklärt werden, da erst ab einer Beladung von über 10 K-Atome nm^{-2} der Katalysator vollständig mit K_2O bedeckt wäre.

Weiterhin zeigt 7.2Cs-Au/TiO₂_a einen signifikant kleineren C₂H₄-Umsatz als vergleichbare Katalysatoren mit niedrigen Cs-Beladungen (Abbildung 4-8), besitzt aber eine hohe Propanolselektivität bezogen auf CO₂ (Abbildung 4-9). 11.9Cs- und 17.3Cs-Au/TiO₂_a mit vergleichbaren C₂H₄-Umsätzen sind signifikant unselektiver in Bezug auf Propanol. Letztere Katalysatoren enthalten Au NP in der Größenordnung zwischen 16.5 nm und 17.0 nm und sind somit um das 3-fache größer als jene von 7.2Cs-Au/TiO₂_a (Tabelle 4-1). Wie bereits in Kapitel 3.3.3 angedeutet, wird an Katalysatoren mit Au NP größer als 10 nm Propanol nur in geringen Ausbeuten gewonnen. Die Propanolselektivität bezüglich CO₂ hängt somit u.a. von der Größe der Au NP ab, da an diesen C₂H₄ schwächer aktiviert wird.

Die Steigerung der Propanolselektivität bezogen auf CO₂ und auf C₂H₄ in Abbildung 4-9 an K-Au/TiO₂_a und Cs-Au/TiO₂_a Katalysatoren mit weniger als 7.2 Cs-Atome nm⁻² kann durch die Anwesenheit von Au^{δ+} erklärt werden. Diese partiell geladene Spezies kann die Adsorption und Aktivierung von CO verbessern [169-171]. Aus der Korrelation der Anzahl an Au^{δ+} aus XPS-Untersuchungen mit der Selektivität zu Propanol bezogen auf CO₂ an Cs-Au/TiO₂_a kann geschlussfolgert werden, dass Au^{δ+} den Einbau von CO in C₂H₄ zu Propanal beschleunigt. Schlussendlich sinkt die Selektivität zu CO durch dessen Folge-reaktion mit C₂H₄ zum Propanal, wodurch die Selektivität zu den C₃-Oxygenaten steigt. Die Faktoren, welche für die Veränderung des CO₂-Umsatzes mit der Alkalimetallbeladung verantwortlich sind, werden in Kapitel 5.1.2 beschrieben.

Abschließend erfolgt eine Beurteilung zur Wahl des Promoters, d.h. Cs₂O oder K₂O. Im Vergleich zu K-haltigen Au/TiO₂_a Katalysatoren eignen sich Cs-haltige Au/TiO₂_a Katalysatoren für die Synthese von Propanol bei 523 K, wodurch ein höherer CO₂-Umsatz erzielt wird. Dadurch wird bei diesen Bedingungen die höchste Ausbeute an Propanol von 2.9 % verzeichnet, während die von K-Au/TiO₂_a maximal bei 2.4 % bei 473 K liegt. Zum anderen ist an Cs-Au/TiO₂_a Katalysatoren die Selektivität zu Propanol bezogen auf C₂H₄ größer. An 7.2Cs-Au/TiO₂_a wird mit 13 %iger Selektivität C₂H₄ für die Produktion von Propanol verwendet, während der vergleichsweise höchste Wert für K-Au/TiO₂_a nicht größer als 3 % ist. Das bedeutet, dass die unerwünschte Hydrierung von C₂H₄ zum C₂H₆ an Cs-haltigen Katalysatoren stärker unterdrückt wird und daher Cs₂O der effektivere Promoter ist.

4.3 Zusammenfassung

Die Dotierung von Au/TiO₂_a mit K bzw. Cs hat Auswirkungen auf sowohl die katalytischen Daten als auch auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften des Katalysators. Der undotierte Au/TiO₂_a Katalysator besteht aus Au NP in der Größenordnung von 8 nm, welche homogen auf einzelnen TiO₂_a-Agglomeraten ($S_{\text{BET}} = 58 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) verteilt sind. Durch die Anwesenheit von K₂O bzw. Cs₂O sinkt die Größe der BET-Oberfläche mit steigender Alkalimetallkonzentration durch ein mögliches Blockieren der Poren. STEM-Aufnahmen haben gezeigt, dass sich die Größenverteilung der Au NP ab einer Beladung größer als 8 Cs-Atome nm⁻² hin zu größeren Partikeln verschiebt. Des Weiteren konnte mit Hilfe von STEM-Aufnahmen und EDA der Promoter homogen verteilt sowohl auf dem Träger als auch auf den Au NP nachgewiesen werden. Der erhöhte Platzbedarf des Promoters bei höheren Promoterkonzentrationen könnte zu dem Anstieg der Au NP-Größen führen. *In situ* UV-vis-Experimente belegen, dass die Cs-haltigen Au/TiO₂_a Katalysatoren durch die Anwesenheit von Cs₂O auf den Au NP reversibel oxidiert und reduziert werden. Das Vorhandensein von Cs₂O auf den Au NP führt weiterhin zu der Ausbildung von Au^{δ+} (ersichtlich aus XP-Spektren für Cs-Au/TiO₂_a Katalysatoren).

Die Ablagerung des Promoters beeinflusst die Aktivität als auch die Selektivität an Au/TiO₂_a. Der Umsatz an C₂H₄ steigt anfänglich mit der Alkalimetalldotierung des Katalysators an, fällt jedoch mit hohen Promoterbeladungen signifikant ab. Der CO₂-Umsatz fällt stetig mit der Erhöhung der Promoterkonzentration. Die Propanolselektivität bezogen auf CO₂ durchläuft mit der Erhöhung des K- bzw. Cs-Gehalts ein Maximum von nahezu 100 % bei 473 K.

Durch die ausführliche Charakterisierung der Katalysatoren konnten die aktivitäts- und selektivitätsbestimmenden Faktoren ausgemacht werden. Der Umsatz an C₂H₄ scheint von der Größe der Au NP abzuhängen, da die Adsorption von Ethylen an größeren Au NP (> 10 nm) schwächer erfolgt. Dadurch sinkt ebenfalls die Selektivität zu Propanol. Die Stabilisierung von Au^{δ+} durch Cs₂O bewirkt durch den beschleunigten Einbau von CO in die Au-Ethyl-Bindung den Anstieg der Propanolselektivität.

Die Erforschung eines Promoters für Au-haltige Katalysatoren zeigt, dass sowohl die Wahl des Promoters als auch dessen Konzentration einen Einfluss auf die katalytische Leistung des Katalysators haben. Im Vergleich zu K₂O weist Cs₂O die wirkungsvolleren Verbesserungen der katalytischen Daten auf. Insgesamt zeigt 7.2Cs-Au/TiO₂_a mit einem Cs-zu-Au-Massenverhältnis von 3.5 einen guten Kompromiss bezüglich Aktivität und Selektivität und ist somit der leistungsfähigste Katalysator.

5 Untersuchungen zum Reaktionsschema und –mechanismus

5.1 Experimentelle Bestimmung des Reaktionsschemas an Cs- und K-Au/TiO₂_a Katalysatoren

Aufbauend auf den Ergebnissen für die K- und Cs-Au/TiO₂_a Katalysatoren soll anhand dieser Systeme der Reaktionsablauf genauer untersucht werden. Es soll betrachtet werden, welchen Einfluss die Änderung der Kontaktzeit bzw. des Umsatzes auf die Produktselektivität hat. Des Weiteren soll mit Hilfe von zeitausgelösten Pulsexperimenten das Adsorptions-Desorptionsverhalten der Reaktanten an den Katalysatoren untersucht und die bei der Adsorption auf dem Katalysator entstehenden Oberflächenspezies in *in situ* Fourier-Transform-Infrarot (FTIR)-Experimenten analysiert werden [152, 155].

5.1.1 Aufklärung des Reaktionsablaufs durch Variation der Kontaktzeit

Um Einblicke in den Reaktionsablauf der CO₂-Umsetzung mit C₂H₄ und H₂ zu Propanol zu gewinnen, wurde die Kontaktzeit während der Testung an K- und Cs-Au/TiO₂_a Katalysatoren variiert. Daraus kann der Einfluss des CO₂-Umsatzes auf die Produktselektivität bestimmt und aus der resultierenden Selektivität-Umsatz-Abhängigkeit der Reaktionsablauf aufgeklärt werden. Abbildung 5-1 zeigt die Selektivität-Umsatz-Diagramme für Au/TiO₂_a sowie für alle Cs-haltigen Au/TiO₂_a und Abbildung 5-2 für die K-haltigen Katalysatoren bei 473 K. Beobachtete Produkte aus der Umsetzung von CO₂ sind CO, Propanal, Propanol und Propan. An Au/TiO₂_a (Abbildung 5-1a) fällt bei einer Erhöhung des CO₂-Umsatzes von 2.6 % auf 3.6 % die Selektivität zu CO von 97 % auf 80 % ab, während die Selektivität zu Propanol von 2 % auf 17 % ansteigt. Propanal wird bei keiner Kontaktzeit detektiert. Ebenso sinkt an allen K- bzw. Cs-Au/TiO₂_a Katalysatoren die Selektivität zu CO mit steigendem CO₂-Umsatz, während gleichzeitig die Selektivität zu Propanol ansteigt. Die Selektivität zu Propanal liegt immer unter 5 % und fällt mit ansteigendem CO₂-Umsatz ab. In 2.4K-Au/TiO₂_a (Abbildung 5-2a) beeinflusst die Anwesenheit von K₂O die Selektivitäten in Abhängigkeit des CO₂-Umsatzes stark. Mit steigendem CO₂-Umsatz sinkt die Selektivität zu CO von 80 % auf 25 % während gleichzeitig die Selektivität zu Propanol von 21 % auf 73 % ansteigt. Die Selektivität zu Propanal durchläuft ein Maximum von 4 % bei kleinen Kontaktzeiten. An 4.7K- und 7.8KAu/TiO₂_a wird unabhängig von dem CO₂-Umsatz kein CO detektiert. Einzig Propanol, dessen Selektivität ansteigt, und Propanal, dessen Selektivität analog abfällt, werden aus CO₂ produziert.

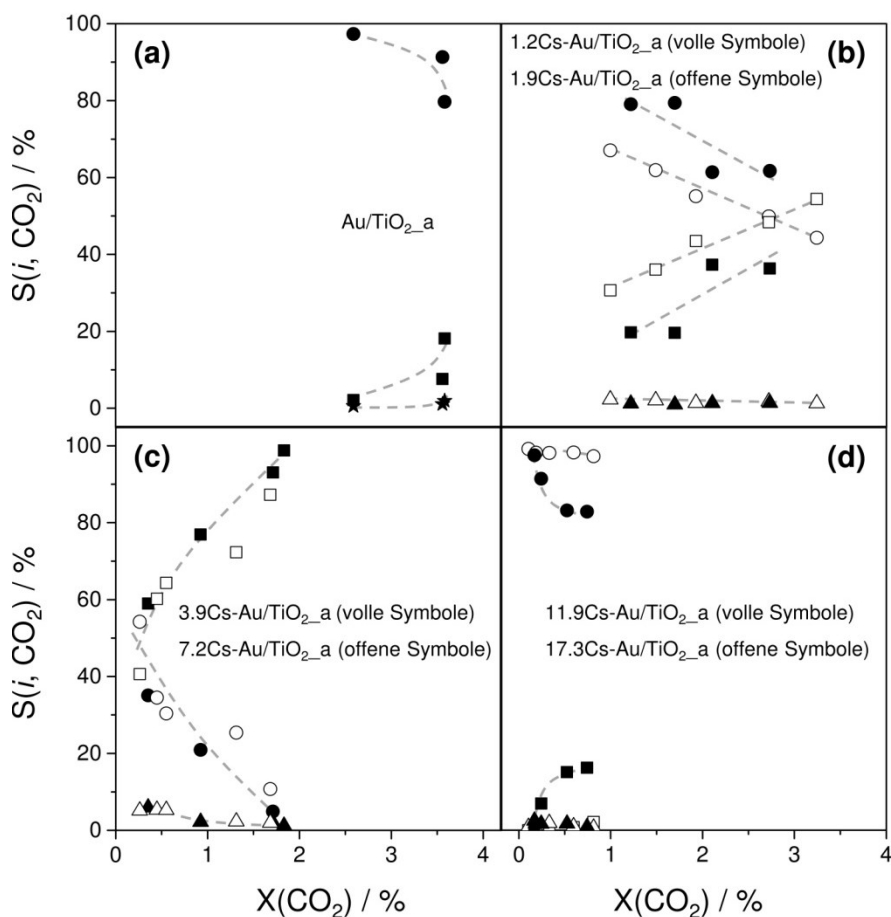


Abbildung 5-1 Effekt des CO_2 -Umsatzes auf die Selektivität zu CO (● + ○), Propanal (▲ + △), Propanol (■ + □) und Propan (★) an a) $\text{Au/TiO}_2\text{-a}$, b) $1.2\text{Cs-Au/TiO}_2\text{-a}$ und $1.9\text{Cs-Au/TiO}_2\text{-a}$, c) $3.9\text{Cs-Au/TiO}_2\text{-a}$ und $7.2\text{Cs-Au/TiO}_2\text{-a}$, und d) $11.9\text{Cs-Au/TiO}_2\text{-a}$ und $17.3\text{Cs-Au/TiO}_2\text{-a}$ bei 2 MPa und 473 K in einem Gemisch von $\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4/\text{N}_2 = 1:1:1:1$.

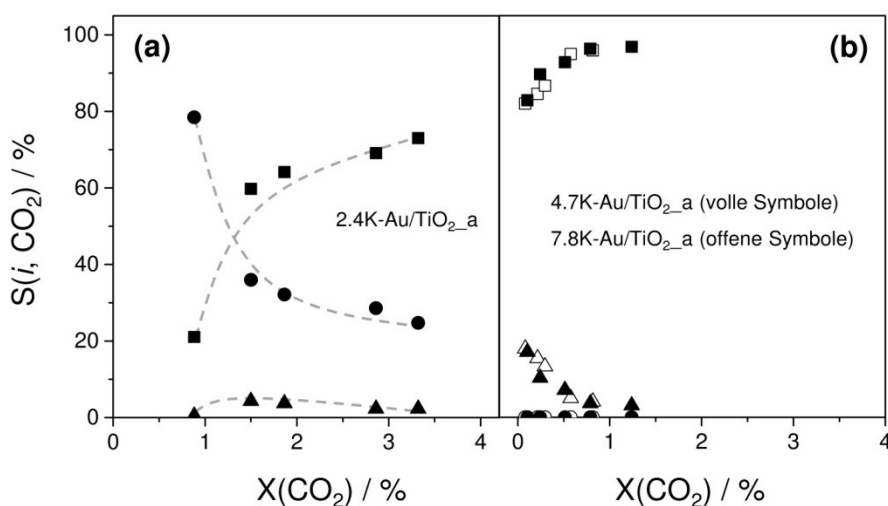
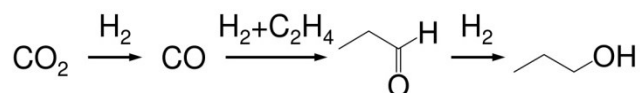


Abbildung 5-2 Effekt des CO_2 -Umsatzes auf die Selektivität zu CO (● + ○), Propanal (▲ + △) und Propanol (■ + □) an a) $2.4\text{K-Au/TiO}_2\text{-a}$ und b) $4.7\text{K-Au/TiO}_2\text{-a}$ und $7.8\text{K-Au/TiO}_2\text{-a}$ bei 2 MPa und 473 K in einem Gemisch von $\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4/\text{N}_2 = 1:1:1:1$.

Mit diesen Ergebnissen kann das postulierte Reaktionsschema aus Schema 1-2 bewiesen werden. Der Zusammenhang zwischen Produktselektivität und CO₂-Umsatz an Au/TiO₂_a und 2.4K-Au/TiO₂_a zeigt, dass im ersten Schritt CO₂ zum CO reduziert wird, erkennbar an der stetig sinkenden CO-Selektivität. Anschließend erfolgt die Reaktion von CO mit C₂H₄ und H₂ zum Propanal, welches im Selektivität-Umsatz-Diagramm (Abbildung 5-2a) ein Maximum durchläuft und daher ein intermediäres Produkt darstellt. Durch die Hydrierung von Propanal entsteht schlussendlich Propanol. Die Abwesenheit von Propanal in den meisten Fällen kann durch dessen schnelle Hydrierung zum Propanol erklärt werden, bedingt durch die hohe Hydrieraktivität der Au NP. Diese starke Hydrierung zeigt sich insbesondere an Au/TiO₂_a, da an diesem Katalysator Propan als weiteres Produkt der Hydrierung von Propanol zu erkennen ist. Wie zuvor bereits beobachtet ist CO das einzige Produkt in einem CO₂/H₂/N₂ = 1:3:4 Eduktgasgemisch (Abbildung 3-7). Daher ist die Abwesenheit von CO an 4.7K- und 7.8K-Au/TiO₂_a in Gegenwart von C₂H₄ nur durch dessen Reaktion mit C₂H₄ zum Propanal zu erklären, welches bei kleineren Kontaktzeiten produziert wird (Abbildung 5-2b).



Schema 5-1 Reaktionsteilschritte in der Synthese von Propanol aus CO₂, C₂H₄ und H₂.

Vom kinetischen Standpunkt aus ist an den dotierten Katalysatoren im Vergleich zum alkalimetallfreien Au/TiO₂_a Katalysator die Hydroformylierungsreaktion viel schneller als die RWGS-Reaktion. In Abbildung 5-2b sinkt mit einer Erhöhung des CO₂-Umsatzes die Selektivität zu Propanal und jene zu Propanol steigt im gleichen Maße an und erreicht annähernd 100 % bei der höchsten Kontaktzeit. Erneut zeigt sich, dass Propanol aus Propanal entsteht. Die Dotierung mit einem Alkalimetall ändert nicht den allgemeinen Reaktionsablauf, jedoch beeinflusst die Anwesenheit von K₂O bzw. Cs₂O die Kinetik der einzelnen Reaktionsschritte. Die Dotierung mit K (Abbildung 5-2a) bzw. Cs (Abbildung 5-1c) beschleunigt sehr stark die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung, wodurch die Selektivität zu CO sinkt. Am Beispiel der Cs-Au/TiO₂_a Katalysatoren lassen sich die unterschiedlichen Geschwindigkeiten noch genauer erkennen (Abbildung 5-1). An Au/TiO₂_a, 11.9Cs-Au/TiO₂_a und 17.3Cs-Au/TiO₂_a, an denen auch der schwächste Effekt vom CO₂-Umsatz auf die CO-Selektivität beobachtet wird, liegt die Reaktionsgeschwindigkeit für die RWGS-Reaktion weit über die der Hydroformylierung. Dieser Unterschied zwischen RWGS- und Hydroformylierungsgeschwindigkeiten wird kleiner sobald der Cs-Gehalt von 0 Cs-Atome nm⁻² auf 1.2 und 1.9 Cs-Atome nm⁻² erhöht wird und ist am geringsten bei einem Cs-Gehalt von 3.9 Cs-Atome nm⁻² bzw. 7.2 Cs-Atome nm⁻².

5.1.2 Adsorptionsverhalten der Reaktanten bestimmt durch FTIR-Experimente

Um detailliertere Einblicke in den Reaktionsablauf und dem Effekt der Dotierung zu erhalten, wurde die Wechselwirkung der Reaktanten an Au/TiO₂_a, 2.4K-Au/TiO₂_a und 7.8K-Au/TiO₂_a mittels *in situ* FTIR-Spektroskopie untersucht.

Abbildung 5-3 zeigt die erhaltenen FTIR-Spektren für Au/TiO₂_a bzw. 2.4K- und 7.8K-Au/TiO₂_a nach der sequentiellen Adsorption von CO₂, H₂ und einem Gemisch aus CO₂/H₂/C₂H₄ = 1:1:1 bei 473 K. Zum direkten Vergleich sind in Abbildung 5-4a die Spektren nach der Adsorption von CO₂ dargestellt. Es sind Carboxylatspezies (1550 cm⁻¹ und 1446 cm⁻¹) auf der Oberfläche von Au/TiO₂_a zu beobachten. Die Anwesenheit von K₂O in 2.4K-Au/TiO₂_a beeinflusst die Adsorption von CO₂, so dass bidentate Carbonatspezies (1581 cm⁻¹ und 1326 cm⁻¹) erzeugt werden. Durch eine Erhöhung des K-Gehalts in 7.8K-Au/TiO₂_a werden an diesem System ionische Carbonate bzw. K₂CO₃ (1396 cm⁻¹) auf der Oberfläche nach der Reaktion mit CO₂ identifiziert.

Im nächsten Schritt wurde die Stabilität dieser adsorbierten CO₂-Spezies durch deren Reduktion in H₂ bei 473 K untersucht. Dafür wurden die mit CO₂ behandelten Katalysatoren einem H₂-Strom bei 473 K ausgesetzt und anschließend mit He gespült. Die FTIR-Spektren sind in Abbildung 5-3 (ii) gezeigt. Die Carboxylatspezies auf Au/TiO₂_a werden durch die Reaktion mit H₂ vollständig entfernt, jedoch werden diese im Gemisch CO₂/H₂/C₂H₄ = 1:1:1 erneut gebildet. An den K-haltigen Katalysatoren werden die bidentaten und ionischen Carbonate

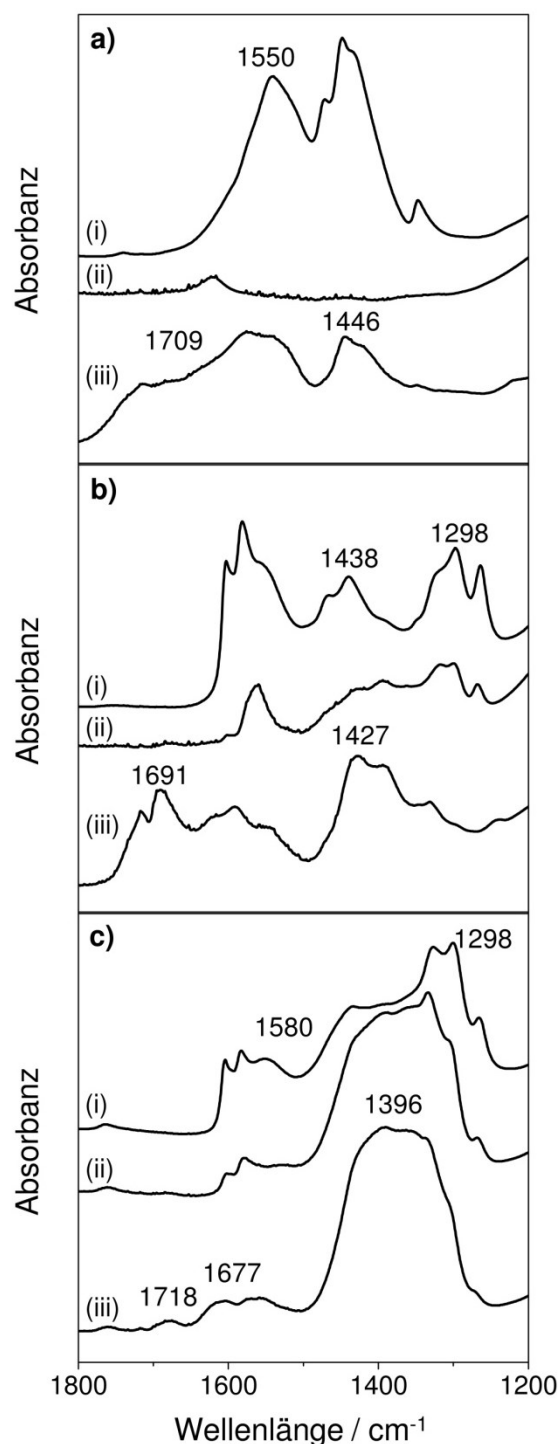


Abbildung 5-3 FTIR-Spektren nach der Reaktion von (i) CO₂, (ii) H₂ und (iii) CO₂/H₂/C₂H₄ = 1:1:1 mit a) Au/TiO₂_a, b) 2.4K-Au/TiO₂_a und c) 7.8K-Au/TiO₂_a bei 473 K.

nur teilweise durch die H_2 -Behandlung zersetzt. Diese beiden Carbonate sind ebenfalls die dominanten Spezies nach der Behandlung mit dem Reaktionsgemisch $CO_2/H_2/C_2H_4 = 1:1:1$ auf der Oberfläche von 2.4K- und 7.8K-Au/TiO₂_a.

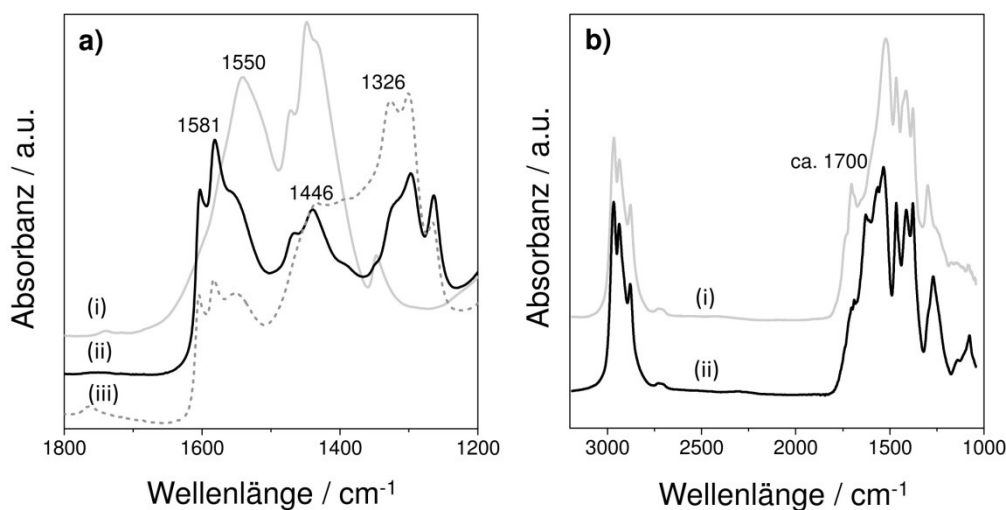


Abbildung 5-4 FTIR-Spektren nach der Adsorption von a) CO_2 und b) Propanal/ CO_2 auf (i) Au/TiO₂_a, (ii) 2.4K-Au/TiO₂_a und (iii) 7.8K-Au/TiO₂_a bei 473 K.

Die Spektren nach der Adsorption des Gasmisches $CO_2/H_2/C_2H_4 = 1:1:1$ (Abbildung 5-3 (iii)) sind durch eine Carbonylbande bei ca. 1700 cm^{-1} gekennzeichnet, welche charakteristisch für Propanal ist. Insbesondere an 2.4K-Au/TiO₂_a (Abbildung 5-3b (iii)) ist diese Bande sehr stark ausgeprägt, während sie an 7.8K-Au/TiO₂_a durch die Dominanz der ionischen Carbonate überlagert wird. Zur eindeutigen Identifikation der adsorbierten Spezies unter Versuchsbedingungen wurde ein Gemisch aus Propanal und CO_2 auf dem jeweiligen Katalysator adsorbiert (Abbildung 5-4b). Diese Spektren ähneln denen nach der Adsorption des Gasmisches $CO_2/H_2/C_2H_4 = 1:1:1$. Dies deutet auf die Anwesenheit von Propanal als intermediäres Produkt in der Synthese von Propanol aus CO_2 mit C_2H_4 und H_2 hin und bestätigt den postulierten Reaktionsablauf.

5.1.3 Untersuchungen des Adsorptionsverhaltens der Reaktanten an (K-)Au/TiO₂_a im TAP-Reaktor

Für eine genauere Erforschung des Adsorptionsverhalten der einzelnen Reaktanten wurden zeitaufgelöste Pulsexperimente durchgeführt, in denen ein Gemisch aus Reaktant und Inertgas über den Katalysator gepulst und die Menge des Reaktanten am Reaktorausgang mittels zeitausgelöster Massenspektroskopie verfolgt wurden. Diese Untersuchungen fanden im TAP-2 (engl. *temporal analysis of products*)-Reaktor bei 473 K im Vakuum statt. Abbildung 5-5 zeigt die Ergebnisse der Pulsexperimente mit einem Gemisch aus $CO_2/Ar = 1:1$ an

(K-)Au/TiO₂_a Katalysatoren. Die Antwortsignale wurden auf ihre maximale Höhe normiert, damit die Form der Signale direkt miteinander verglichen werden kann. Alle Signale zeigen einen langsamen Abfall mit der Zeit bzw. eine von Null variierende Konzentration nach mittlerer Messzeit. Laut der Theorie zum TAP-Reaktor [141] bedeutet dieser zeitlich verzögerte Abfall, dass zum einem eine Adsorption stattgefunden hat und zum anderen, dass die Desorption von CO₂ langsam erfolgt. Dieser Prozess der Adsorption/Desorption wird durch die Anwesenheit von K₂O beeinflusst. An den K-haltigen Proben sinkt der normalisierte CO₂-Strom mit steigendem K-Gehalt langsamer mit der Zeit ab. Dieser Anstieg der Adsorptions-zu-Desorptionsrate mit der K-Beladung könnte auf eine Erhöhung der Anzahl an aktiven Zentren hindeuten. Wie schon die FTIR-Spektren zeigen, bewirkt die Imprägnierung mit KNO₃ eine stärkere Adsorption von CO₂ in Form von ionischen Carbonaten, welche länger auf der Oberfläche verweilen. Ausschlaggebend hierfür könnte die Änderung der Acidität der TiO₂-Oberfläche hin zu einer höheren Basizität sein, wodurch die Adsorption der Säure CO₂ verstärkt wird.

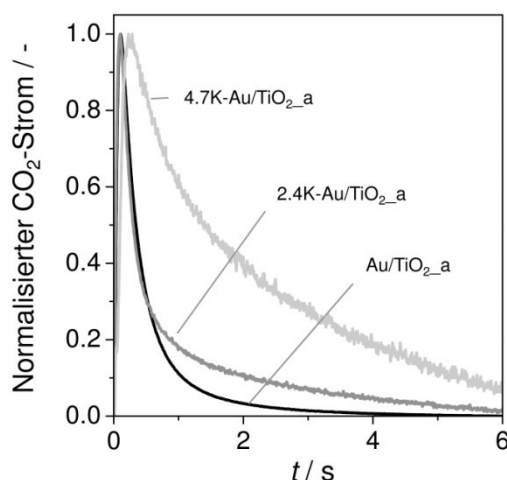


Abbildung 5-5 Normalisierte Antwortsignale von CO₂ nach dem Pulsen von CO₂/Ar = 1:1 über (K-)Au/TiO₂_a Katalysatoren.

Analoge Versuche wurden auch mit C₂H₄ durchgeführt. Dabei können außer den Erkenntnissen, dass die Adsorption von C₂H₄ an (K-)Au/TiO₂_a reversibel ist und C₂H₄ schwächer mit den Katalysatoren wechselwirkt als CO₂, keine weiteren Aussagen über das Adsorptions-/Desorptionsverhalten von C₂H₄ in Abhängigkeit von der Promoterbeladung gewonnen werden. Allerdings wird an (K-)Au/SiO₂ Katalysatoren (Abbildung 6-4) beobachtet, dass mit steigender K-Beladung in K-Au/SiO₂ die Intensität der Wechselwirkung von C₂H₄ mit dem Katalysator abnimmt. Analog der Argumentation mit CO₂ wird vermutet, dass durch die Änderung der Acidität eine Adsorption von C₂H₄ erschwert werden könnte. Damit würde sich die Abnahme des Umsatzes an C₂H₄ mit steigender Alkalimetallbeladung

erklären lassen, jedoch nicht der Anstieg des Ethylenumsatzes nach der erstmaligen Dotierung von Au/TiO₂_a mit K bzw. Cs.

Daher folgen Untersuchungen zur Aktivierung von gasförmigem H₂ auf der Oberfläche von (K-)Au/TiO₂_a Katalysatoren. Hierbei wurden zwei unterschiedliche Arten von Pulsexperimenten im TAP-Reaktor durchgeführt. In einem wurde ein Gemisch aus H₂/Ne = 1:1 über den Katalysator zur Untersuchung der Wechselwirkung von H₂ mit dem Katalysator gepulst. In einem anderen Experiment wurden zwei Gemische, H₂/Ne = 1:1 und D₂/Ar = 1:1, simultan gepulst. Hierbei soll die Art (chemisch oder physikalisch) und Stärke der jeweiligen Adsorption untersucht werden. In allen Diagrammen wird die Wechselwirkung von H₂ mit den Katalysatoren nach Gleaves *et al.* [141] erörtert. Daher werden die experimentellen Daten in Form von dimensionslosen Größen umgewandelt (Gleichung (2.3) und (2.4)). Diese Umwandlung der Daten hilft bei der Beurteilung der Art der Adsorption, d.h. ob eine reversible oder irreversible Adsorption des Reaktanten vorliegt. Dabei beschreibt das Signal für Ne die reine Diffusion, ohne Wechselwirkung mit dem Katalysator, durch den Reaktor.

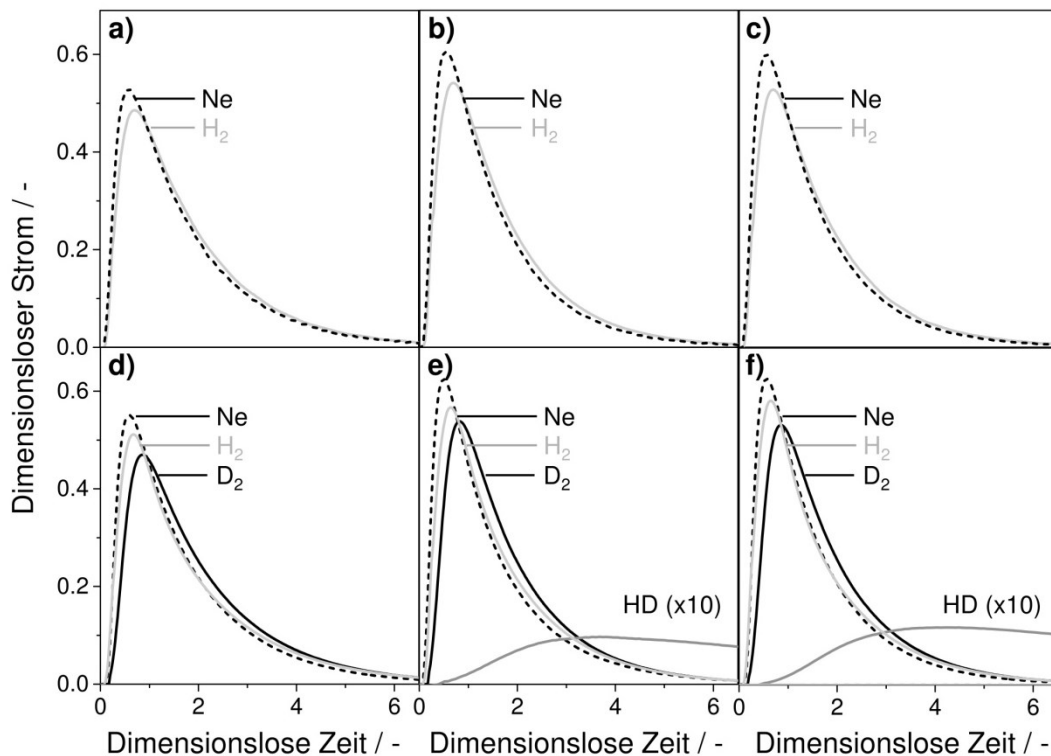


Abbildung 5-6 Dimensionslose Antwortsignale nach dem Pulsen von a-c) H₂/Ne = 1:1 und d-f) H₂/Ne = 1:1 und D₂/Ar = 1:1 über Au/TiO₂_a (a, d), 2.4K-Au/TiO₂_a (b, e) und 4.7K-Au/TiO₂_a (c, f) bei 473 K. Der HD-Strom wurde für eine bessere Darstellung mit dem Faktor 10 multipliziert.

Abbildung 5-6 a-c zeigen die dimensionslosen Signale von H₂ und Ne nach dem Pulsen des Gemisches H₂/Ne = 1:1 über Au/TiO₂_a und 2.4K- bzw. 4.7K-Au/TiO₂_a bei 473 K.

Unabhängig von der Anwesenheit von K_2O oder vom K-Gehalt im Katalysator kreuzt das H_2 -Signal jenes vom Ne. Zusätzlich liegt das Signal vom H_2 am Maximum unter dem von Ne. Dieses Charakteristikum ist typisch für eine reversible Adsorption.

Zur Unterscheidung, ob die Adsorption von H_2 dissoziativ oder nicht-dissoziativ abläuft, wurden Experimente zum H/D-Austausch durchgeführt. Dazu wurden Gemische aus $H_2/Ne = 1:1$ und $D_2/Ar = 1:1$ gleichzeitig über den Katalysator gepulst, an welchem im Fall der dissoziativen Adsorption eine Rekombination zum HD erfolgt. Abbildung 5-6 d-f zeigt, dass an Au/TiO_2_a keine messbaren Mengen an HD entstehen, während an beiden K-dotierten Katalysatoren 2.4K- und 4.7K- Au/TiO_2_a eine signifikante Menge an HD detektiert wird. Des Weiteren ist die Menge an HD an den beiden letzteren Katalysatoren annähernd identisch. Vergleichsexperimente mit Au-freiem 4.7K/ TiO_2_a zeigen keine Aktivität für den H/D-Austausch an diesem Material (siehe Anhang A-7). Im direkten Vergleich mit 4.7K- Au/TiO_2_a bedeutet dies, dass H_2 am Au aktiviert wird. Die Anwesenheit von HD im Produktstrom über K- Au/TiO_2_a Katalysatoren deutet auf eine dissoziative Adsorption von H_2 (und D_2) hin, was auch bedeutet, dass die Anwesenheit von K_2O bzw. vom Alkalimetall allgemein die Aktivierung von H_2 verbessert.

5.2 Diskussion zum Reaktionsschema

5.2.1 Allgemeingültiger Reaktionsablauf

Aus den katalytischen Daten für K- und Cs- Au/TiO_2_a sowie aus den Versuchen zur Adsorption der einzelnen Reaktanten wird unter Einbezug der Literatur folgendes mechanistisches Schema für die Synthese von Propanol aus CO_2 mit C_2H_4 und H_2 erstellt (Abbildung 5-7).

Während C_2H_4 und H_2 auf den Au NP adsorbiert und aktiviert werden, könnte die reversible Adsorption von CO_2 auf dem Träger (TiO_2_a) stattfinden. Die Variation des Trägermaterials zeigt, dass der CO_2 -Umsatz und somit die CO_2 -Aktivierung von der Wahl des Trägers bzw. dessen Acidität abhängig ist (Kapitel 6). Die Reduktion des adsorbierten CO_2 erfolgt durch an den Au NP aktiviertem Wasserstoff. Folglich muss dieser Prozess an der Grenzlinie zwischen Au NP und dem Trägermaterial stattfinden. Daraus entstehen CO und H_2O . Experimente ohne C_2H_4 zeigen, dass der CO_2 -Umsatz identisch zu dem CO_2 -Umsatz mit C_2H_4 im Eduktgasgemisch unter vergleichbaren Bedingungen ist. Da CO_2 in erster Linie nur zum CO umgesetzt wird, ist dessen Bildungsgeschwindigkeit nicht durch die Anwesenheit von C_2H_4 beeinflusst. Daher laufen die RWGS-Reaktion und die Ethylenaktivierung unabhängig voneinander ab. Die Aktivierung von C_2H_4 in dessen Hydrierung zum C_2H_6 wird in Kapitel 1.2.5 beschrieben.

Aus C_2H_4 kann entweder Propanal durch die Hydroformylierung oder C_2H_6 durch die Hydrierung entstehen. Für beide Schritte ist vermutlich dieselbe Ethylspezies (aus der Adsorption von C_2H_4) der Ausgangspunkt, so dass diese beiden Teilreaktionen um dieselben aktiven Zentren auf den Au NP konkurrieren würden.

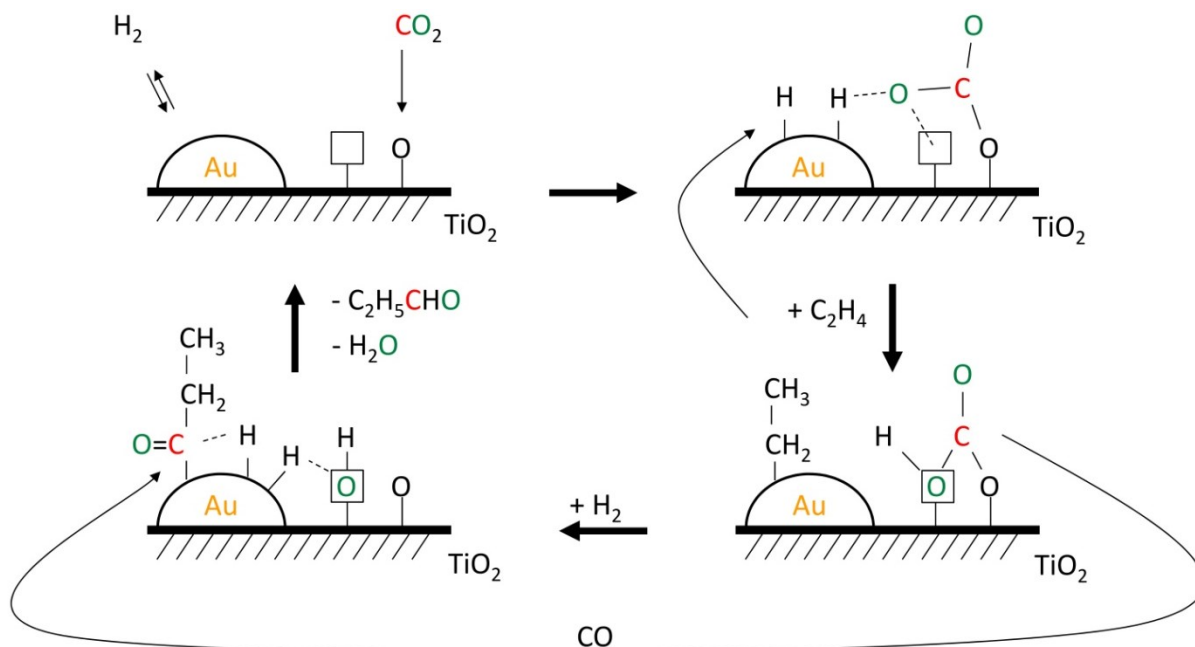


Abbildung 5-7 Reaktionsmechanistisches Schema zur Synthese von Propanal aus CO_2 mit C_2H_4 und H_2 .

Im Falle der Hydrierung von C_2H_4 reagiert die Ethyl-Oberflächenspezies mit einer weiteren adsorbierten H-Spezies (Abbildung 1-1). Alternativ erfolgt in der Hydroformylierung die Insertion von CO in die Au-Ethyl-Bindung [66], wodurch eine adsorbierte CH_3CH_2CO -Spezies entsteht. Diese konnte in den *in situ* FTIR-Experimenten nachgewiesen werden. Da Propanal als intermediäres Produkt detektiert wird, muss eine Desorption des Propanals stattfinden. Dieser Schritt, bei dem eine weitere adsorbierte H-Spezies benötigt werden würde, ist der Geschwindigkeitsbestimmende [66]. Dies könnte ein Grund für die Identifizierung der adsorbierten CH_3CH_2CO -Spezies auf der Oberfläche sein. Abschließend erfolgt die Hydrierung von Propanal an den Au NP, entweder direkt auf der Oberfläche nach der Bildung der CH_3CH_2CO -Spezies und/oder erst nach der Desorption des Propanals und erneuter Adsorption.

5.2.2 Einfluss der Dotierung mit Alkalimetallen auf den Reaktionsablauf

Abschließend soll der Effekt der Dotierung mit Alkalimetallen auf den Reaktionsmechanismus und auch auf die katalytische Leistung erörtert werden. Wie bereits beschrieben

bewirkt die Dotierung mit Cs die Bildung und Stabilisierung von $\text{Au}^{\delta+}$, wodurch die Selektivität zu Propanol durch eine Beschleunigung der Hydroformylierung verbessert wird. Durch die Dotierung mit einem Alkalimetall ändert sich ebenfalls die Art der Wechselwirkung von CO_2 mit dem Katalysator. Es kommt zur Bildung von bidentaten und ionischen Carbonaten, die bei 473 K in geringerer Menge zu CO umgewandelt werden als vergleichsweise Carboxylate. Daher verbleiben die Carbonate (K_2CO_3) auf dem Träger und könnten die aktiven Zentren für die RWGS-Reaktion blockieren, erkennbar an Hand des sinkenden CO_2 -Umsatzes bei der Anwesenheit des Alkalimetalls. Ausschlaggebend hierfür könnte die Verringerung der Acidität des Katalysators sein, wodurch jener die Fähigkeit zur stärkeren CO_2 -Adsorption erhalten würde. Parallel müsste auch der C_2H_4 -Umsatz sinken, da die Lewis-Base C_2H_4 schwächer mit dem K-dotierten Katalysator wechselwirken müsste. Dieser Abfall konnte erst nach einem rapiden Anstieg des C_2H_4 -Umsatzes mit der Dotierung von $\text{Au/TiO}_2\text{-a}$ mit einem Alkalimetall beobachtet werden. Dieser Anstieg könnte durch die verbesserte Adsorption von H_2 durch die Ablagerung von K_2O bzw. Cs_2O auf $\text{Au/TiO}_2\text{-a}$ erklärt werden. Da sich durch weitere Mengen vom Alkalimetall die Aktivierung von H_2 an den Au NP nicht weiter verbessern lässt (Abbildung 5-6), könnte der Anstieg des C_2H_4 -Umsatzes nur abhängig von der Anwesenheit des Promoters und nicht durch dessen Konzentration sein. Durch die stärkere Präsenz von H-Spezies auf den Au NP könnten auch andere Teilschritte, in denen H_2 benötigt wird, beschleunigt werden. Dazu zählt auch die Desorption von Propanal, welcher als der langsamste Reaktionsschritt angesehen wird [66]. Damit könnte ebenfalls die verbesserte Selektivität zu Propanol erklärt werden.

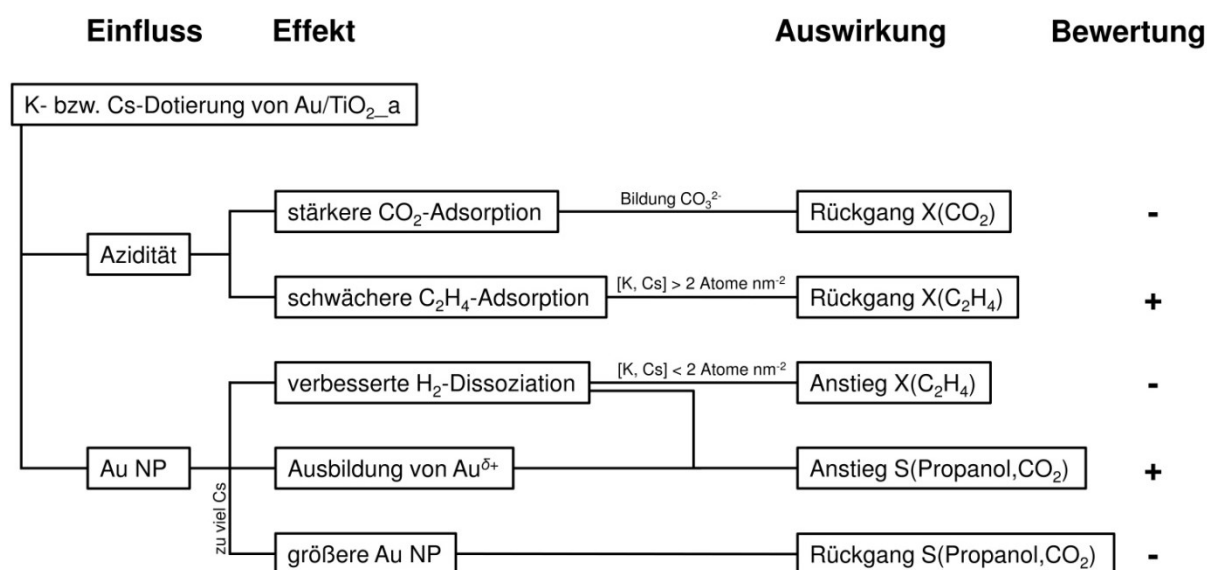


Abbildung 5-8 Schematische Darstellung der Effekte durch die Dotierung von $\text{Au/TiO}_2\text{-a}$ mit einem Alkalimetall und deren Auswirkung und Bewertung in Hinblick auf das katalytische Leistungsvermögen.

Hohe Konzentrationen des Promoters haben negative Auswirkungen auf das katalytische Leistungsvermögen. Zum einen sinkt der Umsatz an CO_2 noch weiter, zum anderen können größere Au NP entstehen, welche nicht mehr für die Propanolsynthese selektiv sind. Abbildung 5-8 fasst die Effekte der Dotierung von Au/TiO_2 mit K bzw. Cs in einer schematischen Kausalkette zusammen.

5.3 Zusammenfassung

Der Reaktionsablauf und -mechanismus wurde mit Hilfe von TAP und *in situ* FTIR-Experimenten sowie durch die Analyse der Produktselektivität in Abhängigkeit vom CO_2 -Umsatz analysiert. Der abgeleitete Reaktionsablauf beinhaltet als erstes die Reaktion von CO_2 zum CO, welches anschließend in der Hydroformylierung mit C_2H_4 zum Propanal umgesetzt wird und schlussendlich zum Propanol hydriert wird. Die Adsorption des zum CO umgesetzten CO_2 müsste in der Nähe der Au NP erfolgen. Die CO_2 -Adsorption ist abhängig von der Konzentration des Alkalimetalls auf dem Katalysator, so dass bei höheren Alkalimetallkonzentrationen CO_2 nicht mehr nur in Form von Carboxylaten, sondern auch in Form von ionischen Carbonaten (K_2CO_3) adsorbiert wird. Letztere werden nur sehr langsam mit H_2 zum CO reduziert, wodurch sie auf der Oberfläche verweilen und aktive Zentren blockieren könnten. Die C_2H_4 -Adsorption erfolgt an den Au NP und könnte ebenfalls durch die Dotierung mit K bzw. Cs verändert werden. Der Umsatz an C_2H_4 könnte zusätzlich zur schwächeren C_2H_4 -Adsorption (an z.B. Au/SiO_2 Katalysatoren) durch die erhöhte H_2 -Dissoziation beeinflusst werden, wodurch das beobachtete Maximum in Abbildung 4-8b entstehen könnte. Ausgehend vom adsorbierten C_2H_4 entsteht eine Ethyl-Oberflächenspezies, welche entweder zum C_2H_6 hydriert wird oder durch die Inserierung von CO zum Propanal reagiert. Letzteres konnte in den *in situ* FTIR-Experimenten nachgewiesen werden. Die verbesserte H_2 -Dissoziation und die Ausbildung von $\text{Au}^{\delta+}$ an Alkalimetall-dotierten Katalysatoren führen zu einer beschleunigten Desorption des Propanals bzw. zu einer beschleunigten Inserierung des CO, wodurch in beiden Fällen die Selektivität zu Propanol steigt.

6 Steigerung der Aktivität und Selektivität durch Variation des Trägermaterials

Es konnten bereits Au als aktives Element und Alkalimetalle wie Cs oder K als Promotoren für die Synthese von Propanol aus CO_2 mit C_2H_4 und H_2 identifiziert werden. Durch die Variation des Trägermaterials soll versucht werden, bei weiterhin hoher Selektivität zu Propanol die Aktivität für die CO_2 -Umsetzung zu erhöhen und die für die C_2H_4 -Hydrierung zu unterdrücken.

Amorphes SiO_2 (Davisil) als Trägermaterial hat den Vorteil einer großen ($315 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) und neutralen Oberfläche. In der Literatur zeigen Au/ SiO_2 Katalysatoren eine sehr hohe Aktivität für die CO-Oxidation, d.h. die CO-Adsorption bzw. die CO-Insertion in die Au-Ethyl-Bindung könnte verstärkt werden [172]. Weiterhin wird über eine verminderte Hydrieraktivität an Au/ SiO_2 berichtet, insbesondere mit höheren Au-Beladungen und daraus resultierenden größeren Au NP [173].

Da die Morphologie des Trägermaterials Einfluss auf die Morphologie der Au NP hat [134], sollte neben TiO_2 Anatas noch TiO_2 Rutil untersucht werden. So z.B. können sehr kleine Au NP eine von der flächenzentrierten Kristallstruktur (engl. *face centered cubic*, fcc) unterschiedliche Morphologie aufweisen [174]. Daher kann sich auch die Grenzlinie zwischen TiO_2 Rutil und Au unterscheiden [175], welche wiederum für die Aktivierung des CO_2 von Belang wäre.

6.1 Amorphes SiO₂ mit Goldnanopartikeln und K-Dotierung

Die Synthese von Au/SiO₂ Katalysatoren ist erschwert auf Grund des neutralen Charakters vom SiO₂, da HAuCl₄ während der Fällung schwächer mit dem SiO₂ wechselwirkt. Daher liegt ein Fokus in diesem System auf der Präparation. Es wurden neben K-Au/SiO₂ Katalysatoren, welche identisch zu den TiO₂-a-haltigen Katalysatoren präpariert wurden, K-Au/SiO₂_IK Katalysatoren hergestellt, in welchen u.a. die Katalysatorvorstufen vor der Imprägnierung kalzinieren wurden. Dieser zusätzliche Kalzinierungsschritt ist die intermediäre Kalzinierung (IK) und soll die Größe der Au NP fixieren.

6.1.1 Charakterisierung der SiO₂-basierenden Katalysatoren

Tabelle 6-1 zeigt einige Ergebnisse der Charakterisierung von K-Au/SiO₂ und K-Au/SiO₂_IK Katalysatoren. ICP-OES-Messungen ergeben eine von 2 % g/g abweichende Au-Beladung zwischen 1.0 – 1.6 % g/g aufgrund der unvollständigen Au-Fällung bedingt durch die fehlende Triebkraft, der Anlagerung von Au-Ionen auf der neutralen Oberfläche des SiO₂. Die K-Beladungen entsprechen ungefähr den nominalen Beladungen. Für einen Vergleich der Katalysatoren untereinander, auch mit TiO₂-a-basierenden Katalysatoren, werden die Alkalimetallbeladungen in Atome nm⁻² angegeben (Tabelle 6-1).

Tabelle 6-1 Ausgewählte physikalisch-chemische Eigenschaften von K-Au/SiO₂ und K-Au/SiO₂_IK.

Katalysator	Beladung			$d_{\text{Au NP}}$	$d_{\text{Au NP}}$	S_{BET}	S_{BET}
	/ % g/g	/ Atome nm ⁻²		/ nm ^[b]	/ nm ^[c]	/ m ² g ⁻¹ [d]	/ m ² g ⁻¹ [e]
	Au	K	K ^[a]				
Au/SiO ₂	1.5	-	-	4.5	5.5	277	225
0.7K-Au/SiO ₂	1.5	0.9	0.7	-	6.7	254	244
2.0K-Au/SiO ₂	1.0	1.9	2.0	-	17.0	242	155
8.7K-Au/SiO ₂	1.1	2.9	8.7	-	17.0	223	63
18.1K-Au/SiO ₂	1.3	3.7	18.1	-	20.0	211	42
0.6K-Au/SiO ₂ _IK	1.6	0.9	0.6	5.0	10.0	261	222
2.0K-Au/SiO ₂ _IK	1.6	1.8	2.0	-	12.9	260	156
7.3K-Au/SiO ₂ _IK	1.6	2.7	7.3	4.5	12.5	234	53
14.7K-Au/SiO ₂ _IK	1.5	3.6	14.7	4.5	8.2	223	34

[a] Nominale Beladung. [b] $d_{\text{Au NP}}$ bestimmt mittels STEM. [c] $d_{\text{Au NP}}$ von Au-Kristalliten bestimmt mittels XRD. [d] Frische Proben vor dem Experiment. [e] Gebrauchte Proben nach dem Experiment.

Bei der Betrachtung der Größe der BET-Oberflächen fällt auf, dass diese abhängig von dem K-Gehalt aber auch vom Zustand des Katalysators (d.h. frisch oder gebraucht) sind. Durch die Imprägnierung von Au/SiO₂ mit K schrumpft die Größe der Oberfläche von 277 m² g⁻¹ auf 223 m² g⁻¹ in 14.7K-Au/SiO₂_IK. Während in Au/SiO₂ die Größe der Oberfläche im Laufe des Versuches nur um 19 % abnimmt, verliert 14.7K-Au/SiO₂_IK ca. 85 % seiner Oberfläche. Diese Abnahme der Oberfläche könnte durch einen Einbau von K im SiO₂ zum Kaliumsilicat herrühren. Durch die *in situ* Produktion von H₂O via der RWGS-Reaktion könnte KOH entstanden sein, welches zusätzlich diesen Prozess beschleunigen könnte.

Die Größe der Au-Kristallite wurde mittels XRD bestimmt (Abbildung A-9). In den (K-)Au/SiO₂ Katalysatoren steigt die Au-Kristallitgröße von 5.5 nm auf 20.0 nm an. Um die Größe der Au NP auf einen Wert zu fixieren, wurden die K-Au/SiO₂_IK Katalysatoren nach der Fällung von Au(OH)₃ kalziniert. Die Röntgendiffraktogramme von K-Au/SiO₂_IK zeigen kleinere Au-Kristallitgrößen, welche jedoch in ihrer Größe auf bis zu 13.0 nm ansteigen.

Für eine genauere Untersuchung der Au NP wurden Au/SiO₂ sowie einige K-Au/SiO₂_IK Katalysatoren mit HAADF-STEM untersucht. Abbildung 6-1 zeigt die HAADF-STEM-Aufnahmen und die dazugehörigen Histogramme der Au NP. Die Partikelgrößen, welche eine breite Verteilung aufweisen, befinden sich in Tabelle 6-1. Es sind einige viel größere Au NP zuerkennen, welche für die im XRD abweichenden Ergebnisse verantwortlich sein könnten. Das Maximum der Größenverteilung von Au/SiO₂ und K-Au/SiO₂_IK Katalysatoren liegt jeweils im Mittel zwischen 4.5 – 5.0 nm. Somit funktioniert die intermediäre Kalzinierung (IK) in Hinblick auf die Fixierung der Größe der Au NP. Die STEM-Aufnahmen der gebrauchten K-Au/SiO₂_IK Katalysatoren zeigen zusätzlich eine Veränderung der Oberfläche des SiO₂. Die Morphologie des SiO₂ in Abbildung 6-1a und Abbildung 6-1b unterscheidet sich maßgeblich von der in Abbildung 6-1c bzw. Abbildung 6-1d, in welchen die Ränder des SiO₂ glatter erscheinen. Letztere gehören zu den Katalysatoren mit der viel kleineren Oberfläche nach dem Experiment. Die Größe der Au NP wird durch die Veränderung der Trägermorphologie nicht beeinflusst. Zusätzlich zeigt Abbildung 6-2 eine STEM-Aufnahme von 0.6K-Au/SiO₂_IK mit einen riesigen Au-Partikel (ca. 50 nm), welcher von der SiO₂-Oberfläche abgelöst zu sein scheint. Durch die Anwesenheit dieses großen Au-Partikels auf dem Katalysator treten weitere Au-Signale im XPS auf (Abbildung A-10), wodurch die XP-Spektren der Katalysatoren keinen Aufschluss über den Oxidationszustand von Au in (K-)Au/SiO₂_IK geben können. Die riesigen Au-Partikel könnten ein weiterer Grund für die Variation der Au-Kristallitgrößen, welche mit XRD bestimmt wurden, sein. Die Entstehung dieser Au-Partikel könnte auf die erschwerte Synthese von Au/SiO₂ zurückgeführt werden.

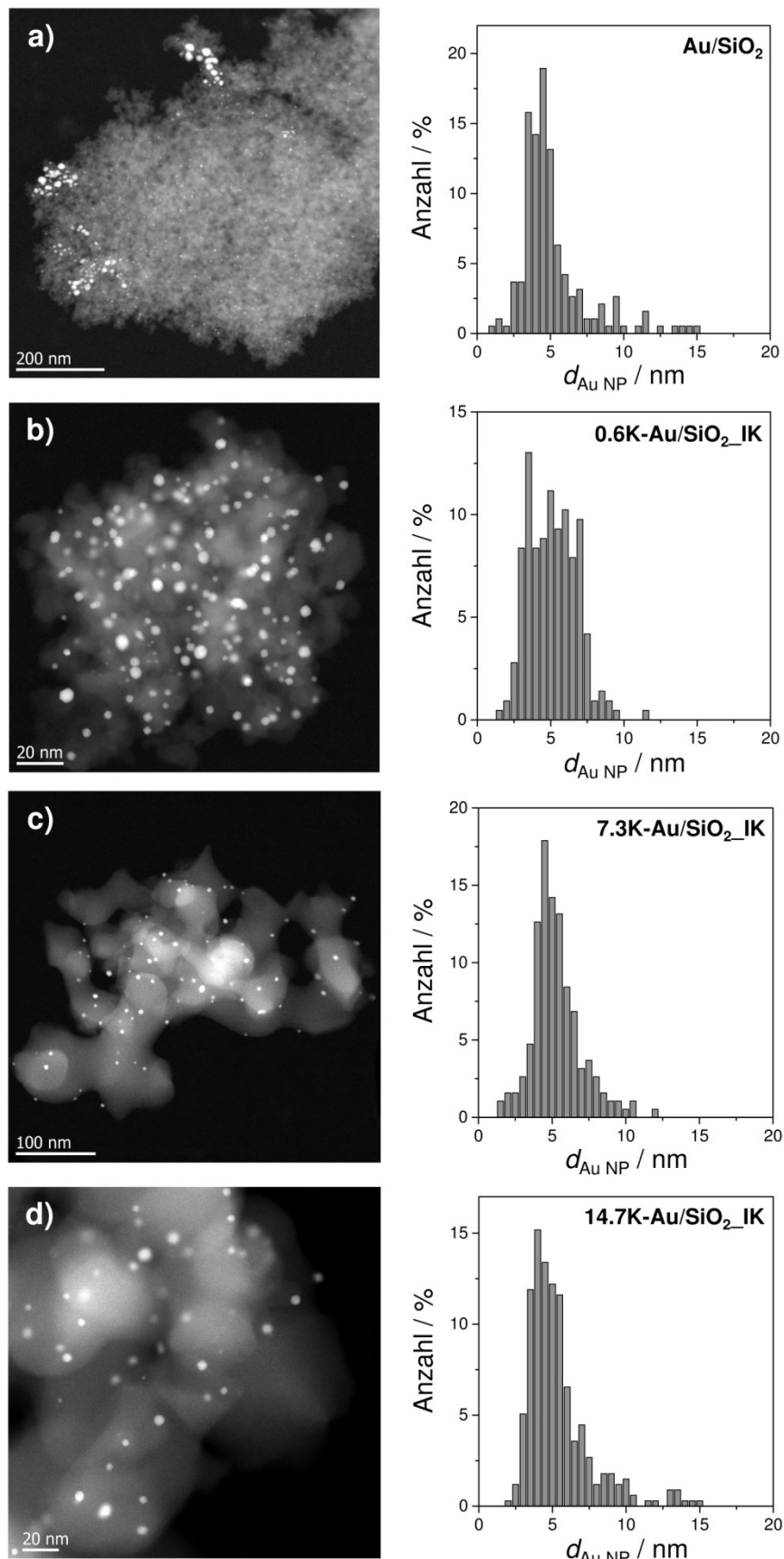


Abbildung 6-1 HAADF-STEM-Aufnahmen und die dazugehörigen Histogramme der Au NP von a) Au/SiO₂, b) 0.6K-Au/SiO₂_IK, c) 7.3K-Au/SiO₂_IK und d) 14.7K-Au/SiO₂_IK nach dem Experiment.

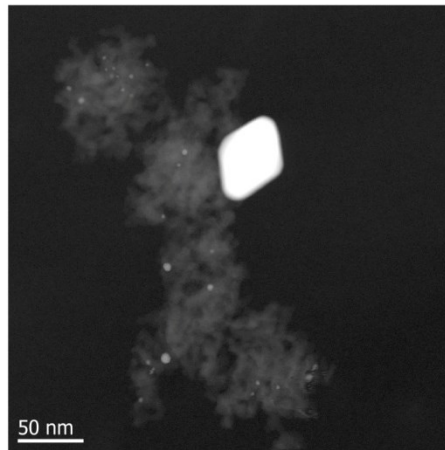


Abbildung 6-2 HAADF-STEM-Aufnahme von 0.6K-Au/SiO₂_IK nach dem Experiment.

Die K-Au/SiO₂_IK Katalysatoren wurden im TAP-Reaktor im Hinblick auf den Effekt der K-Dotierung und den Effekt des Trägers auf die Wechselwirkung der Reaktanten mit dem Katalysator untersucht. Abbildung 6-3 zeigt die dimensionslosen Diffusionskurven vom CO₂/Ar-Gemisch an Au/SiO₂ sowie an 0.6K- und 7.3K-Au/SiO₂_IK. Analog zu den in Kapitel 5.1.2 beschriebenen Merkmalen deuten die in Abbildung 6-3a übereinanderliegenden Signale für Ar und CO₂ auf eine reine Diffusion des CO₂ durch den Reaktor hin. Es erfolgt keine CO₂-Adsorption. Mit der K-Dotierung in 0.6K-Au/SiO₂_IK (Abbildung 6-3b) findet eine reversible Adsorption vom CO₂ statt, welche mit steigendem K-Gehalt stärker wird (Abbildung 6-3c).

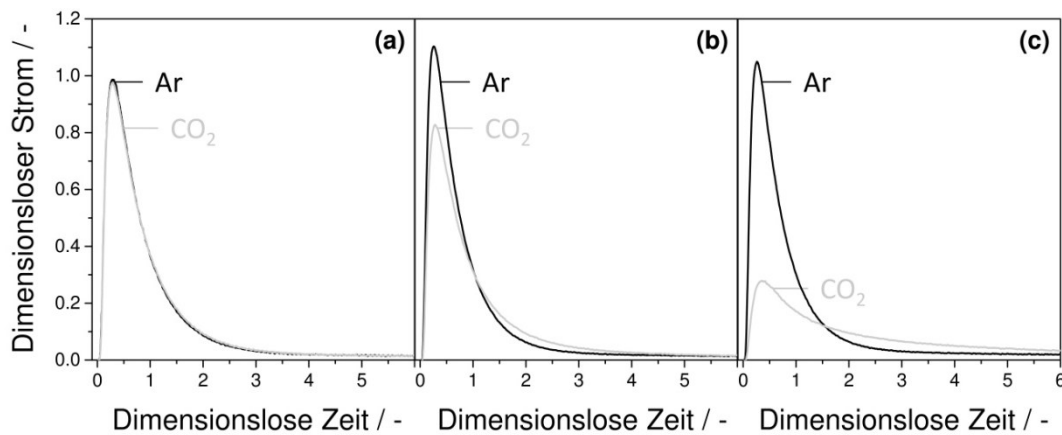


Abbildung 6-3 Dimensionslose Antwortsignale nach einem CO₂/Ar = 1:1 Puls über a) Au/SiO₂, b) 0.6K-Au/SiO₂_IK und c) 7.3K-Au/SiO₂_IK bei 473 K.

Abbildung 6-4 zeigt die Ergebnisse des Pulsens eines C₂H₄/Ar-Gemisches analog der zuvor durchgeführten Versuche mit CO₂ im TAP-Reaktor. C₂H₄ wird bei 473 K an dem K-freien Au/SiO₂ Katalysator stärker adsorbiert als an 7.3K-Au/SiO₂_IK, erkennbar in der Vergrößerung des Kurvenscheitelpunktes in Abbildung 6-4. Während an Au/SiO₂ (Abbildung 6-4a) die beiden Diffusionskurven eindeutig voneinander abweichen, liegen jene für

7.3K-Au/SiO₂_IK (Abbildung 6-4b) so dicht zusammen, dass sie fast identisch sind. In beiden Fällen liegt eine reversible Adsorption des C₂H₄ vor.

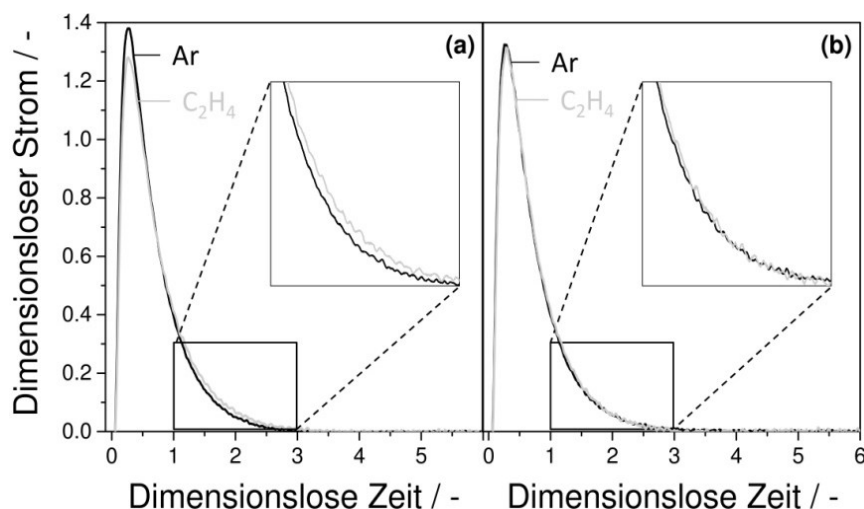


Abbildung 6-4 Dimensionslose Antwortsignale nach einem C₂H₄/Ar = 1:1 Puls über a) Au/SiO₂ und b) 7.3K-Au/SiO₂_IK bei 473 K.

Aus der Charakterisierung wird ersichtlich, dass die Dotierung der SiO₂-haltigen Katalysatoren mit K einen Effekt auf die Größe der Au NP hat. Dieser Effekt beschränkt sich aber auf die noch nicht reduzierten, kalzinierten Au NP.

6.1.2 Katalytische Daten

Für einen direkten Vergleich mit K-Au/TiO₂_a wurden die beiden SiO₂-basierenden Katalysatorsysteme unter identischen Versuchsbedingungen getestet. Abbildung 6-5 zeigt den Umsatz an CO₂ und C₂H₄ als Funktion des K-Gehalts in K-Au/SiO₂ bzw. in K-Au/SiO₂_IK bei 473 K und 523 K. Wie bereits in Kapitel 3.3 beschrieben, zeigt der undotierte Au/SiO₂ Katalysator keine Aktivität für die Propanolsynthese aus CO₂, C₂H₄ und H₂. In Abbildung 6-5a wird sichtbar, dass an diesem Katalysator kein CO₂ bei 473 K umgesetzt wird. Erst durch die Dotierung mit K wird CO₂ umgesetzt. Generell steigt der Umsatz an CO₂ mit einer Erhöhung der K-Konzentration und der Temperatur an. Ab einer Beladung von 5 K-Atome nm⁻² stagniert der CO₂-Umsatz. Die Katalysatoren mit der intermediären Kalzinierung (IK) setzen mehr CO₂ um als jene ohne. Ab einer K-Beladung größer als 2 K-Atome nm⁻² ist an den K-Au/SiO₂_IK Katalysatoren der CO₂-Umsatz mindestens doppelt so hoch wie an K-Au/SiO₂ Katalysatoren. An 14.7K-Au/SiO₂_IK liegt der höchste CO₂-Umsatz bei 473 K bei 2.1 % und bei 523 K bei 5.1 %.

Der C₂H₄-Umsatz fällt an beiden SiO₂-basierenden Systemen mit einer Erhöhung des K-Gehalts ab (Abbildung 6-5b). Bei 473 K bewirkt die Dotierung mit K erst ab einer Beladung von 2 K-Atome nm⁻² einen Rückgang des Umsatzes an C₂H₄. Dieser sinkt von ca.

35 % auf 14 % ab und wird mit einer weiteren Erhöhung des K-Gehalts auf bis zu 10 % an 14.7K-Au/SiO₂_IK reduziert. Bei 523 K fällt der C₂H₄-Umsatz kontinuierlich stark ab. Während an Au/SiO₂ noch 73 % des Ethylens umgesetzt wird, zeigt 14.7K-Au/SiO₂_IK einen C₂H₄-Umsatz von 18 % und 18.1K-Au/SiO₂ von nur 13 %.

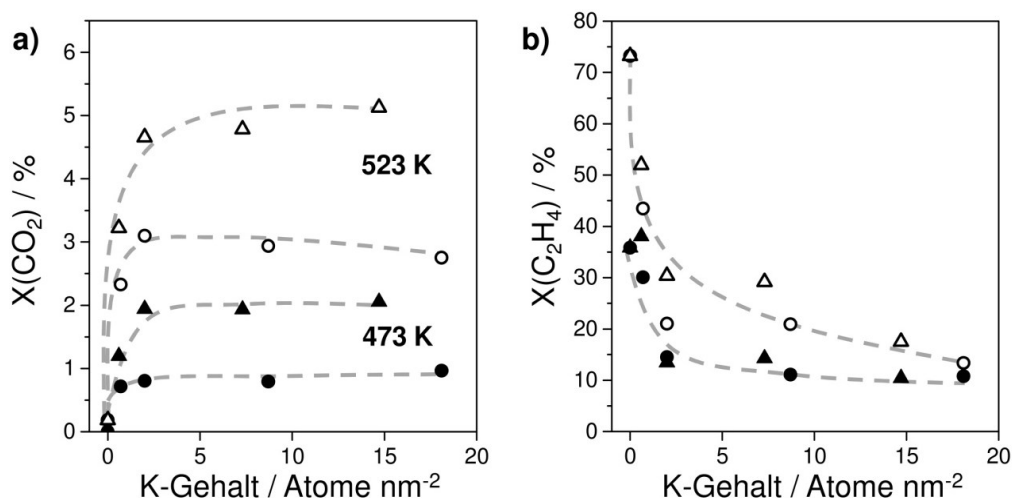


Abbildung 6-5 Umsatz an a) CO₂ und b) C₂H₄ an K-Au/SiO₂ (● + ○) und K-Au/SiO₂_IK (▲ + △) bei 473 K (geschlossene Symbole) und 523 K (offene Symbole) als Funktion der Alkalimetallbeladung. Reaktionsbedingungen: 2 MPa, $\tau = 45 \text{ g min l}^{-1}$, CO₂/H₂/C₂H₄/N₂ = 1:1:1:1.

Abbildung 6-6 zeigt die Selektivität zu CO, Propanal und Propanol bezogen auf CO₂ sowie die Selektivität zu Propanol bezogen auf C₂H₄. Bei 473 K wird an Au/SiO₂ kein CO₂ umgesetzt, daher auch keine Selektivitätsdaten. Durch die K-Dotierung in Au/SiO₂ ergibt sich eine 100 %ige Selektivität zu Propanol an beiden Systemen. Durch Erhöhung des K-Gehalts geht diese Selektivität weiter zurück, jedoch an K-Au/SiO₂_IK weniger stark als an K-Au/SiO₂ Katalysatoren. Zugleich wird neben CO auch Propanal produziert, wobei die Selektivität zu Propanal in Abhängigkeit vom K-Gehalt ein Maximum durchläuft und nicht größer als 6 % ist. Bei 523 K zeichnet sich ein ähnliches Bild ab. An Au/SiO₂ wird eine 100 %ige Selektivität zu CO gemessen. An 0.6K-Au/SiO₂_IK wird die höchste Propanol-selektivität von 69 % beobachtet, welche mit einer Steigerung der K-Beladung weiter abfällt. Die Selektivität zu Propanol bezogen auf C₂H₄ steigt mit der K-Konzentration an, insbesondere an den Katalysatoren mit der intermediären Kalzinierung. An Hand der Ausbeuten zu Propanol in Abbildung 6-7 zeigt sich, dass die Katalysatoren mit der intermediären Kalzinierung erheblich mehr Propanol produzieren als jene ohne. An beiden Systemen ist die Ausbeute bei 523 K höher als jene bei 473 K, bedingt durch den höheren CO₂-Umsatz. Durch die Erhöhung der K-Konzentration in den Katalysatoren durchlaufen die Ausbeuten ein Maximum. Die höchste Ausbeute wird an 7.3K-Au/SiO₂_IK mit 3 % beobachtet, welche doppelt so groß ist wie die höchste an K-Au/SiO₂ Katalysatoren.

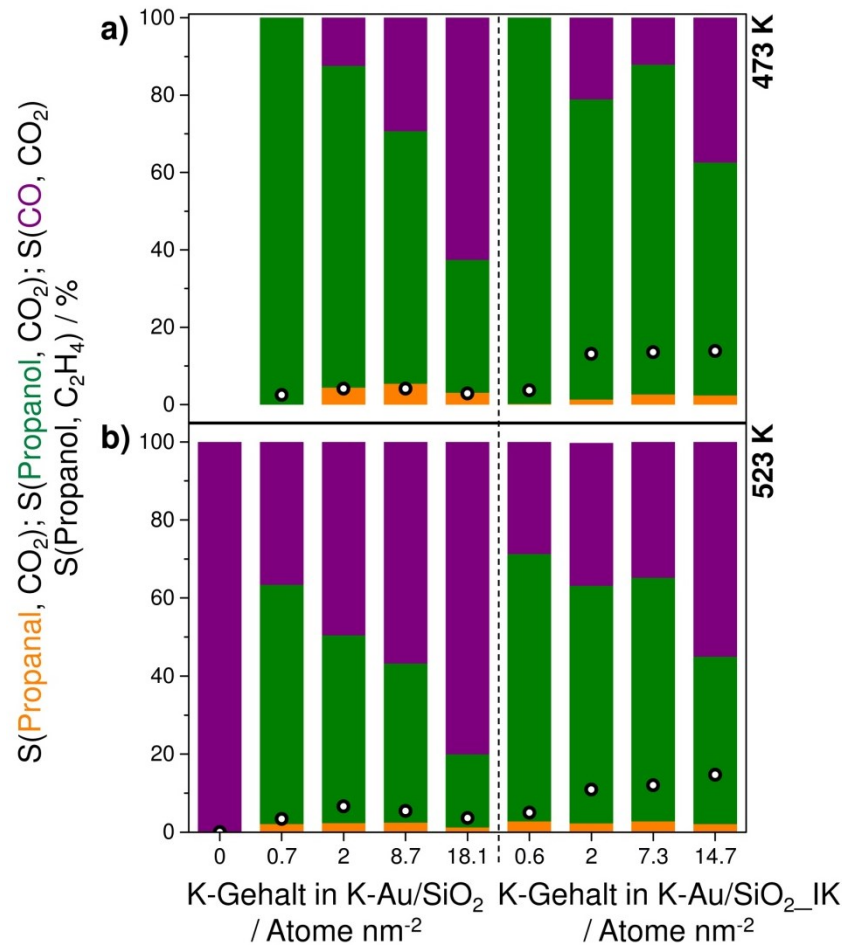


Abbildung 6-6 Selektivität zu CO (lila), Propanol (grün) und Propanal (orange) bezogen auf CO₂ sowie Selektivität zu Propanol bezogen auf C₂H₄ (●) als Funktion des K-Gehalts in K-Au/SiO₂ bzw. in K-Au/SiO₂_IK bei a) 473 K und b) 523 K. Reaktionsbedingungen: CO₂/H₂/C₂H₄/N₂ = 1:1:1:1, τ = 45 g min l⁻¹, 2 MPa.

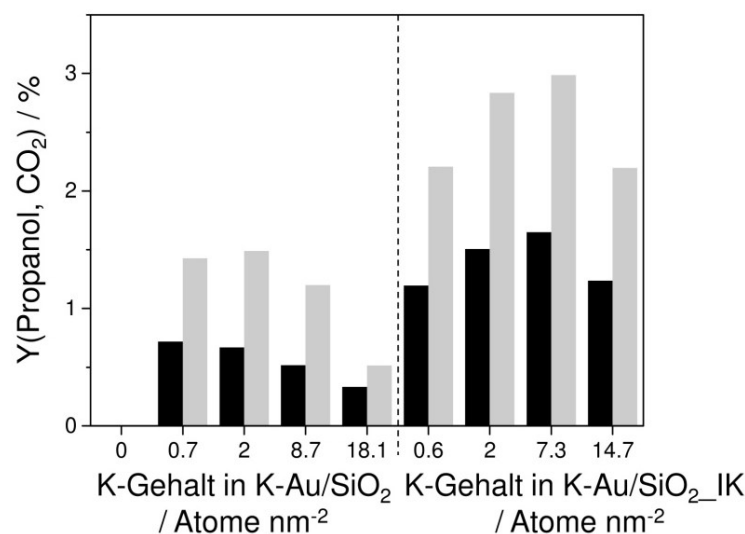


Abbildung 6-7 Ausbeute an Propanol bezogen auf CO₂ gegen den K-Gehalt in K-Au/SiO₂ bzw. in K-Au/SiO₂_IK bei 473 K (schwarz) und 523 K (hellgrau). Reaktionsbedingungen: 2 MPa, τ = 45 g min l⁻¹, CO₂/H₂/C₂H₄/N₂ = 1:1:1:1.

6.1.3 Diskussion

K-Au/SiO₂ und K-Au/SiO₂_IK unterscheiden sich in ihrer Präparation. Während der Synthese von K-Au/SiO₂_IK wurde die Lösung vor der Fällung erwärmt, um mehr von der Goldsäure vor der Fällung auf dem Trägermaterial anzulagern, und nach der Trocknung kalziniert, um die Größe der Au NP während der weiteren Verarbeitung zu fixieren. Die Charakterisierung der Proben zeigt, dass auf K-Au/SiO₂ nur knapp 50 – 75 % der gewünschten Au-Menge, auf K-Au/SiO₂_IK mehr als 75 %, abgeschieden werden konnte. Ebenso besitzen laut XRD-Analyse die K-Au/SiO₂_IK Katalysatoren kleinere Au-Kristallite als K-Au/SiO₂. Somit haben die Modifikationen der Synthesevorschrift ihren erdachten Zweck erfüllt.

Durch die Unterschiede in der Synthese steigt in den katalytischen Tests der Umsatz an CO₂ und dadurch die Ausbeute an Propanol an K-Au/SiO₂_IK Katalysatoren an, während der C₂H₄-Umsatz an beiden Systemen nahezu identisch bleibt. An Hand des konstanten Umsatzes an C₂H₄ wird vermutet, dass trotz der größeren Oberfläche an Au in K-Au/SiO₂_IK Katalysatoren (bedingt durch die höhere Beladung an Au und den kleineren Au-Kristallitgrößen) die Menge an adsorbiertem C₂H₄ und H₂ konstant bleibt. Es werden folglich keine neuen Zentren für die Adsorption von C₂H₄ bzw. H₂ geschaffen. Durch die größere Au-Oberfläche in K-Au/SiO₂_IK Katalysatoren vergrößert sich ebenfalls die Grenzlinie zwischen Au NP und dem Trägermaterial, welche für den CO₂-Umsatz von Belang ist. Dadurch könnte der erhöhte CO₂-Umsatz an K-Au/SiO₂_IK Katalysatoren erklärt werden.

Eine Erhöhung der K-Konzentration in K-Au/SiO₂(_IK) Katalysatoren bewirkt einen Anstieg des CO₂-Umsatzes sowie eine Abnahme des C₂H₄-Umsatzes und der Propanolselektivität bezogen auf CO₂. Der Anstieg des CO₂-Umsatzes könnte durch die verbesserte CO₂-Wechselwirkung, erkennbar aus den TAP-Experimenten, erklärt werden. Durch die Anwesenheit von K wird eine Aktivierung von CO₂ erst möglich, da CO₂ nicht mit Au/SiO₂ wechselwirkt. Die Abscheidung von K auf der neutralen SiO₂-Oberfläche bewirkt eine Verringerung der Acidität, wodurch die Säure CO₂ stärker adsorbiert wird. Die schwächere Wechselwirkung von C₂H₄ an K-Au/SiO₂_IK Katalysatoren, ersichtlich aus den TAP-Experimenten, könnte für den Abfall des C₂H₄-Umsatzes verantwortlich sein. Der Grund hierfür könnten die größeren Au-Kristallite sein. Bedingt durch die gehemmte Aktivierung von C₂H₄ geht auch die Propanolselektivität bezogen auf CO₂ zurück. Die Selektivität zu Propanol bezogen auf C₂H₄ steigt durch diesen Zusammenhang an, ebenfalls bedingt durch den erhöhten CO₂-Umsatz und der dadurch größeren Menge an *in situ* produziertem CO. Durch die K-Dotierung scheint die Geschwindigkeit der Propanolsynthese gestiegen zu sein, während die der C₂H₄-Hydrierung signifikant zurückgegangen zu sein scheint.

6.1.4 Vergleich mit K-Au/TiO₂-a Katalysatoren

Die K-Au/SiO₂-IK Katalysatoren verhalten sich katalytisch unterschiedlich im Vergleich zu den K-Au/TiO₂-a Katalysatoren bezüglich eines unterschiedlichen Effekts von K auf i) den CO₂-Umsatz und ii) die Selektivität zu Propanol.

Der CO₂-Umsatz steigt an K-Au/SiO₂(-IK) Katalysatoren mit einer Erhöhung der K-Konzentration an, während er an K-Au/TiO₂-a Katalysatoren abfällt, obwohl in beiden Fällen die Imprägnierung der Katalysatoren mit KNO₃ eine stärkere Bindung des CO₂ bewirkt. Daher muss bezüglich der K-Dotierung von SiO₂-basierenden und TiO₂-basierenden Katalysatoren differenziert werden. Durch die Dotierung der Trägermaterialien mit dem Alkalimetall verringert sich in beiden Fällen die Acidität. Jedoch liegt das Alkalimetall auf den TiO₂-basierenden Katalysatoren in Form von z.B. K₂O vor, während es in den SiO₂-Basierenden in den Träger eingebaut werden könnte (Kaliumsilikat), erkennbar an der abnehmenden Größe der BET-Oberfläche und der unterschiedlichen Morphologie des SiO₂ mit hohen K-Beladungen. Daher könnte in K-Au/SiO₂(-IK) Katalysatoren die Bildung von Kaliumcarbonat ausgeschlossen werden, wodurch der CO₂-Umsatz anders als an K-Au/TiO₂-a Katalysatoren nicht mit einer Erhöhung des K-Gehalts abfällt. Mit einer weiteren Erhöhung der K-Konzentration in K-Au/SiO₂(-IK) Katalysatoren könnte K auch in Form von K₂O vorliegen, was zu einem Rückgang des CO₂-Umsatzes führen müsste. Ein solcher Rückgang des CO₂-Umsatzes an SiO₂-basierenden Katalysatoren mit sehr hohem K-Gehalt wird auch in der Literatur für die RWGS-Reaktion beobachtet [40].

Der Rückgang der Selektivität zu Propanol mit steigender K-Konzentration in K-Au/SiO₂-IK könnte durch die verminderte C₂H₄-Aktivierung erklärt werden. An Cs-Au/TiO₂-a Katalysatoren wird beobachtet, dass die Selektivität zu Propanol erst durch die Ausbildung von Au^{δ+} ansteigt und bei hohen Cs-Beladungen durch die Abnahme des C₂H₄-Umsatzes zurückgeht. Die Anwesenheit von Au^{δ+} in K-Au/SiO₂-IK Katalysatoren kann nicht ausgeschlossen werden, jedoch könnte der Effekt von Au^{δ+} auf die Propanolselektivität durch den der verminderten C₂H₄-Aktivierung, welcher stärker einzuschätzen ist, überdeckt sein.

In direktem Vergleich mit den TiO₂-a-basierenden Katalysatoren zeigt sich, dass SiO₂ als Trägermaterial ein ausbaufähiges Potenzial hat. Der CO₂-Umsatz ist zwar gering, nichtsdestoweniger machen der kleinere C₂H₄-Umsatz und damit die höhere Propanolselektivität bezogen auf C₂H₄ dieses wieder wett. Weiterhin spricht die höhere Ausbeute bezogen auf CO₂ ebenfalls für den Einsatz von SiO₂ als Trägermaterial. Trotz alledem ist der Umsatz an C₂H₄ an K-Au/SiO₂-IK immer noch zu hoch, da die Selektivität zu Propanol bezogen auf C₂H₄ im besten Fall (14.7K-Au/SiO₂-IK) nur 14 % entspricht.

6.2 TiO₂ Rutil für die Beeinflussung der Größe der Au-Partikel

Da sich TiO₂ Anatas (TiO₂_a) als geeignetes Trägermaterial herausgestellt hatte, soll überprüft werden, welchen Einfluss die Konfiguration des TiO₂ auf die katalytische Performance hat. Daher wurden Katalysatoren mit TiO₂ Rutil (TiO₂_r) als Träger hergestellt, welche erneut Au als aktives Element und K bzw. Cs als Dopanten enthalten. Diese Katalysatoren wurden mit kleinen Einschränkungen identisch zu den Anatas-basierenden Katalysatoren präpariert, anschließend ausführlich charakterisiert und getestet [176, 177].

6.2.1 Charakterisierung von Cs- und K-Au/TiO₂_r Katalysatoren

Die Beladung von Au wurde in den Rutil-basierenden Katalysatoren bei 2 % g/g gelassen, welche im Promoter-freien Katalysator Au/TiO₂_r mit ICP-OES wiedergefunden wird (Tabelle 6-2). Dotierte Katalysatoren zeigen etwas geringere Au- und K-Beladungen als die nominale Beladung. Der nominale Cs-Gehalt kann experimentell nicht überprüft werden.

Tabelle 6-2 Ausgewählte physikalisch-chemische Eigenschaften von K-Au/TiO₂_r und Cs-Au/TiO₂_r.

Katalysator	Beladung			$d_{\text{Au NP}}$	$d_{\text{Au NP}}$	S_{BET}	S_{BET}
	/ % g/g	/ Atome nm ⁻²		/ nm ^[b]	/ nm ^[c]	/ m ² g ⁻¹ ^[d]	/ m ² g ⁻¹ ^[e]
Au							
Au/TiO ₂ _r	2.0			1.0	7.0	76	51
K	Au	K	K ^[a]				
2.6K-Au/TiO ₂ _r	1.9	0.9	2.6	1.0	7.5	76	60
5.2K-Au/TiO ₂ _r	1.8	1.9	5.2	1.5	6.5	86	59
6.8K-Au/TiO ₂ _r	1.8	2.8	6.8	1.0	6.0 & 7.5	78	68
10.6K-Au/TiO ₂ _r	1.7	3.6	10.6	1.0	7.0 & 9.0	67	58
Cs	Au	Cs ^[a]	Cs ^[a]				
0.9Cs-Au/TiO ₂ _r	1.8	1	0.9	1.5	5.0	83	53
3.4Cs-Au/TiO ₂ _r	1.8	4	3.4	1.0	5.0	80	53
5.6Cs-Au/TiO ₂ _r	1.9	7	5.6	1.0	4.0 – 6.5	75	57
7.9Cs-Au/TiO ₂ _r	1.8	10	7.9	1.0	5.0 – 7.0	69	57

[a] Nominale Beladung. [b] $d_{\text{Au NP}}$ von Au-Clustern < 2 nm bestimmt mittels STEM. [c] $d_{\text{Au NP}}$ von Au NP (≥ 3 nm) bestimmt mittels STEM. [d] Frische Proben vor dem Experiment. [e] Gebrauchte Proben nach dem Experiment.

TiO₂_r im unbehandelten Zustand weist eine BET-Oberfläche in der Größe von 159 m² g⁻¹ auf, welche nach der Kalzinierung des Trägermaterials signifikant schrumpft. Alle frischen,

bei 473 K kalzinierten Katalysatoren besitzen eine Oberflächengröße zwischen $67 - 86 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Nach dem Versuch bei maximal 523 K für K-dotierte bzw. 573 K für Cs-dotierte Katalysatoren liegt die Größe der Oberfläche nur noch bei $58 - 68 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ bzw. $53 - 57 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Die Abnahme der Größe der BET-Oberfläche könnte durch die Sinterung von $\text{TiO}_2\text{-r}$ Partikeln erklärt werden [134].

Die Proben wurden mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) bezüglich der Kristallitgrößen von $\text{TiO}_2\text{-r}$ (Rutil) und Phasenzusammensetzung untersucht (Anhang A-9). Dabei wird zum einen festgestellt, dass $\text{TiO}_2\text{-r}$ seine Struktur nach der Fällung von Au bzw. Imprägnierung mit K oder Cs und auch nach den Experimenten nicht verändert. Zum anderen wird das Sintern der $\text{TiO}_2\text{-r}$ -Partikel beobachtet. Die unbehandelten $\text{TiO}_2\text{-r}$ -Partikel wachsen von 15.1 nm auf 18.2 nm durch eine Kalzinierung bei 523 K an (Abbildung A-11). Fällung von Au bzw. Imprägnierung mit K oder Cs und anschließender Kalzinierung vergrößert die Partikel auf durchschnittlich 19.1 nm am Beispiel vom frischen 0.9Cs-Au/ $\text{TiO}_2\text{-r}$. Im gebrauchten Zustand liegt die Kristallitgröße von $\text{TiO}_2\text{-r}$ (Rutil) bei 21.2 nm. Beim Vergleich von frischen und gebrauchten Proben im XRD (Abbildung A-12) wird im frischen 7.9Cs-Au/ $\text{TiO}_2\text{-r}$ größere Mengen kristallines CsNO_3 nachgewiesen, welches in der gebrauchten Probe verschwindet. Nitratanionen verbleiben auf Grund der zu geringen Kalzinierungstemperatur (T_{kalz}) auf der Oberfläche, werden jedoch im Laufe der Reaktion entfernt. Die Kalzinierungstemperatur wurde absichtlich gering gehalten um ein Sintern der Partikel zu verhindern.

Anders als an den (dotierten) Au/ $\text{TiO}_2\text{-a}$ Katalysatoren, an welchen sich der Au-Reflex bei 38.2° mit einem vom TiO_2 Anatas überlagert, können in den Rutil-basierenden Katalysatoren die Au-Kristallitgrößen über die Röntgenbeugung bestimmt werden. Im Falle der Cs-dotierten Katalysatoren liegen diese zwischen 6.7 nm und 7.5 nm (Abbildung A-12) und für die K-dotierten Katalysatoren bei 5.5 nm (Abbildung A-13).

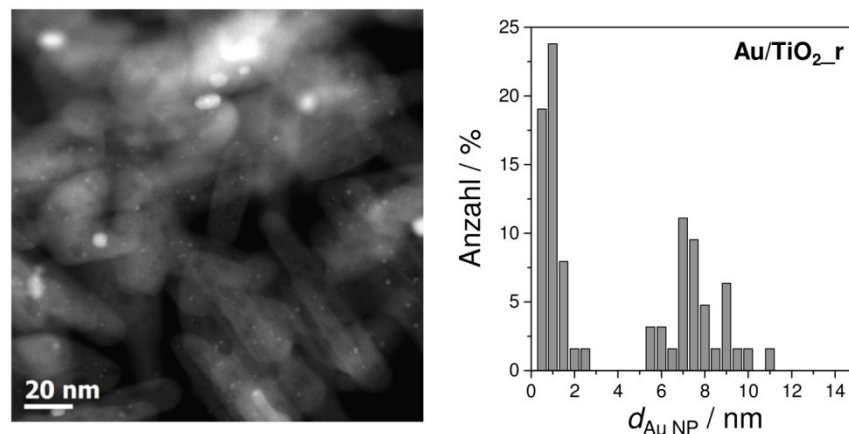


Abbildung 6-8 HAADF-STEM-Aufnahme und das dazugehörige Histogramm der Au NP von Au/ $\text{TiO}_2\text{-r}$ nach dem Experiment.

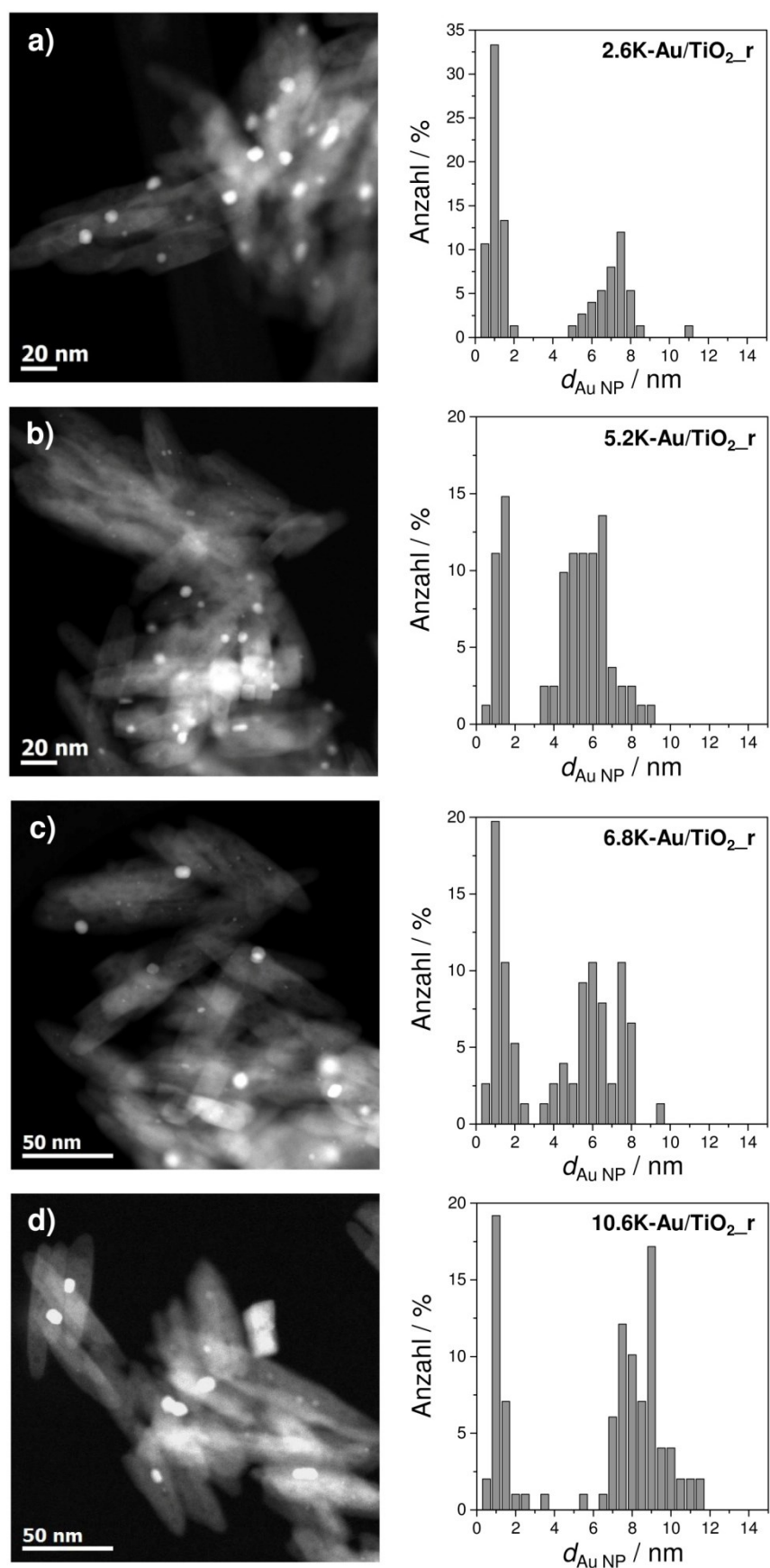


Abbildung 6-9 HAADF-STEM-Aufnahmen und die dazugehörigen Histogramme der Au NP von a) 2.6K-Au/ TiO_2 _r, b) 5.2K-Au/ TiO_2 _r, c) 6.8K-Au/ TiO_2 _r und d) 10.6K-Au/ TiO_2 _r nach dem Experiment.

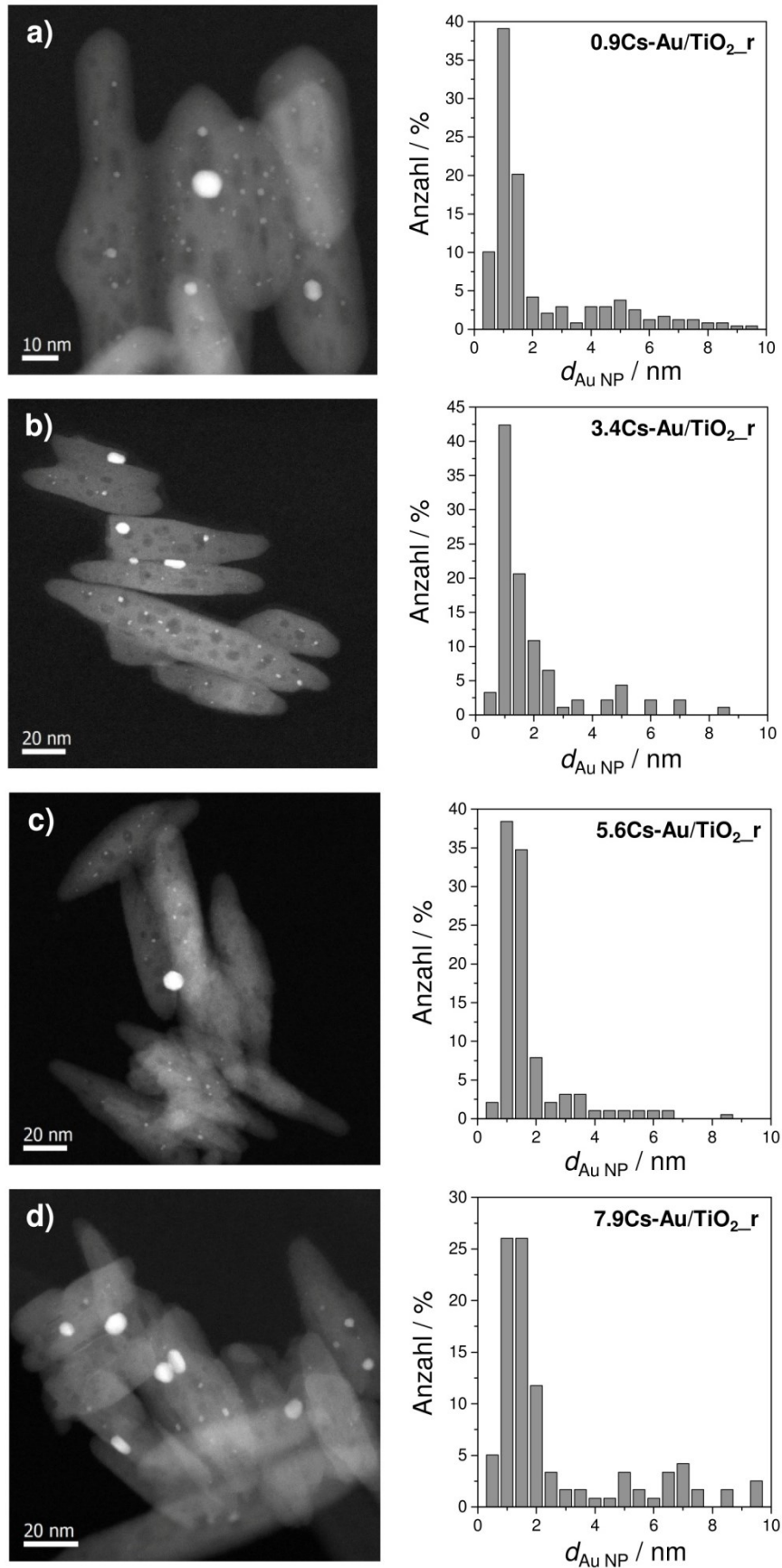


Abbildung 6-10 HAADF-STEM-Aufnahmen und die dazugehörigen Histogramme der Au NP von a) 0.9Cs-Au/TiO₂_r, b) 3.4Cs-Au/TiO₂_r, c) 5.6Cs-Au/TiO₂_r und d) 7.9Cs-Au/TiO₂_r nach dem Experiment.

Zur genaueren Bestimmung der Größe der Au NP wurden die gebrauchten Katalysatoren mit HAADF-STEM untersucht. In Abbildung 6-8, Abbildung 6-9 und Abbildung 6-10 sind die Aufnahmen inklusive der zugehörigen Histogramme der Au NP für alle Rutil-basierenden Katalysatoren aufgeführt. In Tabelle 6-2 sind die ermittelten Größen der Au-Partikel aufgelistet. Auffallend für dieses System ist, dass neben den zu erwartenden Au NP in der Größe zwischen 5.0 nm und 9.0 nm sich noch kleinere Au NP auf dem Trägermaterial befinden, deren Anteil abhängig vom Promoter und dessen Konzentration zu sein scheint. Diese Au-Partikel kleiner als 2 nm werden als Au-Cluster bezeichnet. Die Au-Cluster beinhalten einzelne Au-Mikrocluster bzw. kleine bis große Au-Cluster.

Au/TiO₂_r in Abbildung 6-8 besitzt beide Sorten der Au-Partikel, die Au-Cluster mit einer durchschnittlichen Größenverteilung von 1 nm und die Au NP mit etwa 7.0 nm. Durch die Dotierung dieses Systems mit K (Abbildung 6-9) nimmt die Anzahl an Au-Clustern (< 2 nm) ab, während die Anzahl der Au NP zunimmt. Die Größenordnung der Au-Cluster bleibt in allen Katalysatoren identisch, während sich mit 10.6 K-Atome nm⁻² die Größenordnung der Au NP zu größeren Partikeln (7.0 nm und 9.0 nm) verschiebt. Der Vergleich von frischen (Abbildung A-14) und gebrauchten Proben zeigt, dass die Au-Cluster (< 2 nm) nicht durch die Reaktionsbedingungen verändert werden, jedoch dass die Au NP in dieser Zeit leicht anwachsen. Für die mit Cs-dotierten Au/TiO₂_r Katalysatoren wird beobachtet, dass mit steigender Cs-Konzentration die Au-Cluster den überwiegenden Anteil ausmachen. Es werden neben den Au-Clustern um die 1 nm noch einzelne Au-Atome sowie die Au NP in der Größenordnung zwischen 4.0 nm bis 8.0 nm auf der Oberfläche gefunden. Der Anteil der Au NP steigt erst ab hohen Cs-Konzentrationen (> 7.9 Cs-Atome nm⁻²) wieder an.

Die Cs-Au/TiO₂_r Katalysatoren eignen sich analog zu den Cs-Au/TiO₂_a Katalysatoren für die Identifikation und Lokalisierung von Cs auf dem Träger und den Au NP. Abbildung 6-11 zeigt hochaufgelöste HAADF-STEM-Aufnahmen der gebrauchten Cs-Au/TiO₂_r Katalysatoren. 0.9Cs-Au/TiO₂_r besitzt eine relativ freie TiO₂-Oberfläche, welche nur durch Au-Cluster und Au NP bedeckt ist. Durch die Erhöhung des Cs-Gehalts in Cs-Au/TiO₂_r nimmt die Cs-Konzentration in den Proben sichtbar zu, erkennbar an den einzelnen weißen Punkten in den HAADF-STEM-Aufnahmen, analog zu den Cs-Au/TiO₂_a Katalysatoren. Weiterhin weist die Oberfläche von TiO₂ Rutil anders als die von TiO₂ Anatas Defekte auf, in welchen eine scheinbare Ansammlung der Cs-Atome auftritt (Abbildung 6-11). Am Beispiel von 5.6Cs-Au/TiO₂_r (Abbildung 6-11c) und 7.9Cs-Au/TiO₂_r (Abbildung 6-11d) ist eine homogene Verteilung von Cs auf dem Träger zu erkennen, welche sich nahezu über den gesamten Träger erstreckt. Es wird ebenfalls beobachtet, wie in Katalysatoren mit einer

theoretisch vollständigen Bedeckung mit Cs die Au NP ebenfalls vollständig mit Cs-Atomen überzogen sind (Abbildung A-15). Somit ist endgültig bewiesen, dass der Promoter auch auf den Au-Partikeln sitzt.

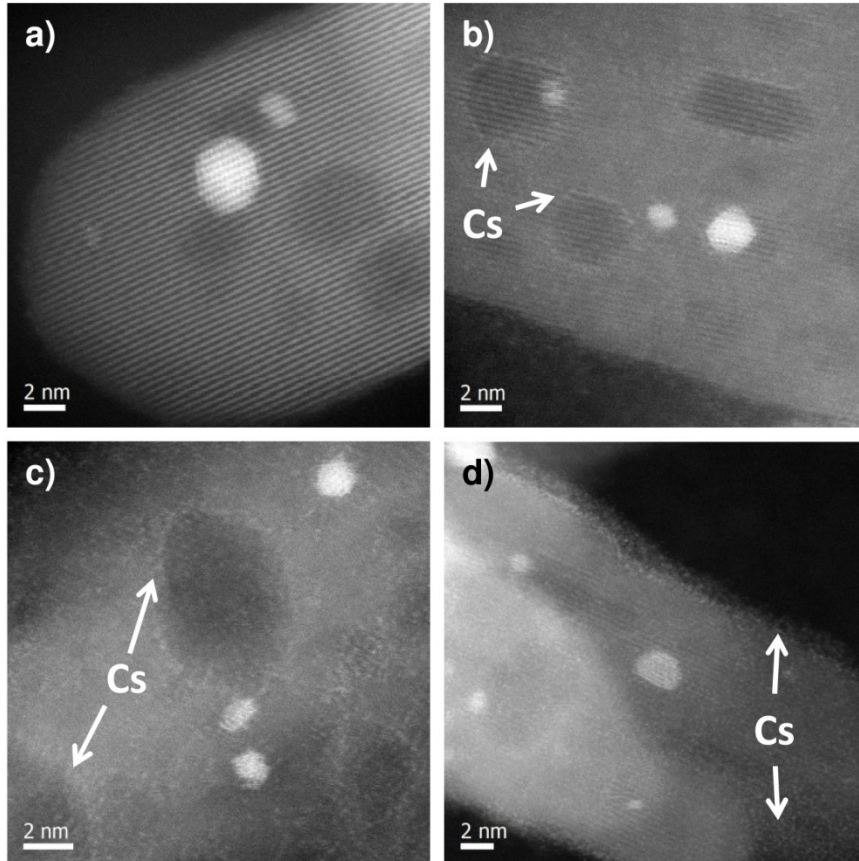


Abbildung 6-11 Hochaufgelöste HAADF-STEM-Aufnahmen von a) 0.9Cs-Au/TiO₂_r, b) 3.4Cs-Au/TiO₂_r, c) 5.6Cs-Au/TiO₂_r und d) 7.9Cs-Au/TiO₂_r nach dem Experiment.

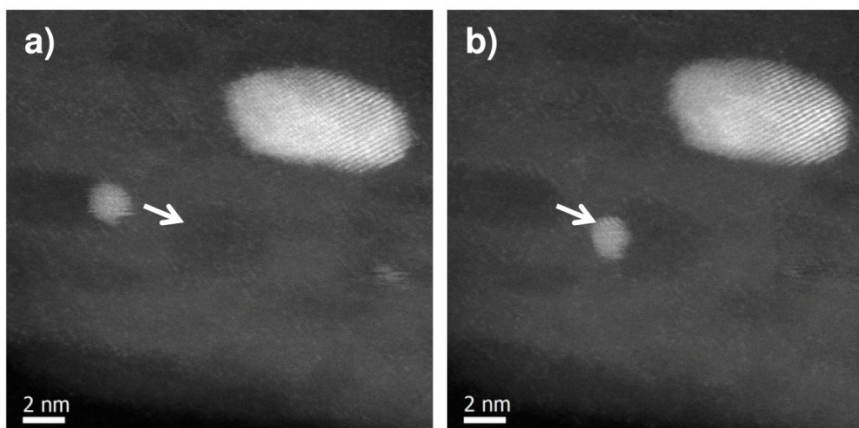


Abbildung 6-12 Hochaufgelöste HAADF-STEM-Aufnahmen von 0.9Cs-Au/TiO₂_r nach dem Experiment, wobei Aufnahme b) kurz nach der von a) aufgenommen wurde. Es konnte eine Neupositionierung eines Au-Clusters von einem Defekt in einen anderen beobachtet werden.

Wie bereits erwähnt gibt es Defekte in der Kristallstruktur des $\text{TiO}_2\text{-r}$, welche in den hochaufgelösten HAADF-STEM-Aufnahmen in Abbildung 6-11 und Abbildung 6-12 gut sichtbar sind (dunklere Flecken auf dem Träger). Da sowohl diese Defekte als auch die Au-Cluster nicht in den identisch präparierten $\text{Au/TiO}_2\text{-a}$ Katalysatoren beobachtet werden, könnte es einen Zusammenhang zwischen diesen beiden Erscheinungen geben. Es könnte sein, dass die Defekte für die Entstehung der Au-Cluster verantwortlich sind. Bei genauerer Betrachtung der Aufnahmen fällt auf, dass die Au-Cluster sich immer in einem dieser Defekte befinden, und zwar jeweils an den Rändern der Defekte. Daher wird angenommen, dass bei der Verwendung von $\text{TiO}_2\text{-r}$ Rutil die Anlagerung von Au(OH)_3 und das Wachsen der Au-Partikel ($< 2\text{ nm}$) bevorzugt an den Rändern der Defekten stattfinden. Weiterhin bestimmt die Größe der Defekte die endgültige Größe der Au-Cluster, wobei manche Defekte vollständig mit Au bedeckt sind. Schlussendlich dienen die Ränder der Defekte zur Stabilisierung der Au-Cluster.

Auf dieser Weise kann die Entstehung der Au-Cluster beschrieben werden, jedoch nicht die der Au NP in der Größenordnung zwischen 4.0 nm und 8.0 nm . Zwei denkbare Varianten sind möglich: Entweder entstehen die Au NP außerhalb der Defekte analog zu der Synthese der Au NP in $\text{Au/TiO}_2\text{-a}$ oder aber die Au NP entstehen aus einem Sinterungsprozess der Au-Cluster. Abbildung 6-12 zeigt einen Au-Cluster, welcher zwischen zwei aufeinanderfolgenden Aufnahmen von einem Defekt in den Nächsten wandert, ohne dabei seine Größe oder Form zu verändern. Weiterhin ist dieser Au-Cluster in beiden Defekten am Rand lokalisiert. Dieser Cluster kann folglich mit der Richtung des Laserstrahls den Defekt verlassen und in einem benachbarten Defekt wieder stabilisiert werden. Aus dieser Beobachtung kann ein weiteres Modell zur Synthese der Au NP abgeleitet werden. Denkbar wäre, dass ein Au-Cluster, welcher aus dem Defekt gelöst wird, sich auf der blanken $\text{TiO}_2\text{-r}$ Oberfläche bewegt und dabei auf andere Au-Cluster treffen könnte, wodurch diese Sintern würden und größere Partikel formen könnten.

Neben dem Trägermaterial könnte auch der Promoter einen Einfluss auf das Wachstum der Au NP bzw. der Au-Cluster haben. Im Falle von Cs als Promoter zeigen Katalysatoren mit wenig ($0.9\text{Cs-Au/TiO}_2\text{-r}$) und sehr viel Cs ($7.9\text{Cs-Au/TiO}_2\text{-r}$) einen höheren Prozentanteil von größeren Au NP ($> 3\text{ nm}$). Jene Katalysatoren mit 3.4 und $5.6\text{ Cs-Atome nm}^{-2}$ besitzen einen geringeren Anteil an den Au NP. Der Anstieg der Cs-Konzentration von 0.9 auf $3.4\text{ Cs-Atome nm}^{-2}$ in $\text{Cs-Au/TiO}_2\text{-r}$ könnte einen Stabilisierungseffekt des Cs auf die Au-Cluster bewirken, da durch die Präsenz von Cs_2O die Mobilität der Au-Cluster eingeschränkt werden könnte. Dieser Effekt des Cs würde sich bei höheren Beladungen umkehren,

da Cs durch dessen höheren Platzbedarf auf der Oberfläche die Au-Cluster zum Sintern forcieren würde, ähnlich zu den Cs-Au/TiO₂_a Katalysatoren mit hoher Cs-Beladung.

Zusätzlich zu Untersuchungen im STEM wurden die TiO₂_r-basierenden Katalysatoren im REM analysiert, um Einblicke in die Morphologie und deren Veränderung in den unterschiedlichen (Gebrauchs-)Zuständen des Katalysators zu bekommen. Abbildung 6-13 und Abbildung A-16 zeigen REM-Aufnahmen von (K-)Au/TiO₂_r Katalysatoren. Wie schon in den STEM-Aufnahmen zu erahnen ist, besteht das unbehandelte TiO₂_r (Abbildung A-16a) aus kleinen nadelförmigen Kristallen mit einem Durchmesser von 15 – 20 nm. Durch die Fällung von Au und der anschließenden Imprägnierung mit K bzw. Cs ändert sich die Morphologie geringfügig. In Abbildung 6-13a ist der gebrauchte Au/TiO₂_r Katalysator dargestellt, dessen Morphologie sich während der katalytischen Testung stärker ändert. Es ist zu erkennen, dass nach dem Versuch die Enden der TiO₂_r-Kristallite abgerundet sind und die Morphologie eher kleinen Stäbchen ähnelt. Des Weiteren wird der Durchmesser der Kristallite größer, was ebenfalls im XRD beobachtet wird. Durch die Dotierung mit K ändert sich die Morphologie über das Experiment weniger stark (Abbildung A-16e). K₂O könnte u.U. die TiO₂_r-Struktur stabilisieren. Dieser Effekt spiegelt sich auch in den Veränderungen der Oberflächengrößen wieder, welche in Katalysatoren mit größeren Mengen an K bzw. Cs weniger stark nach den Experimenten abfallen als in vergleichbaren Katalysatoren ohne oder mit nur kleinem Anteil vom Promoter.

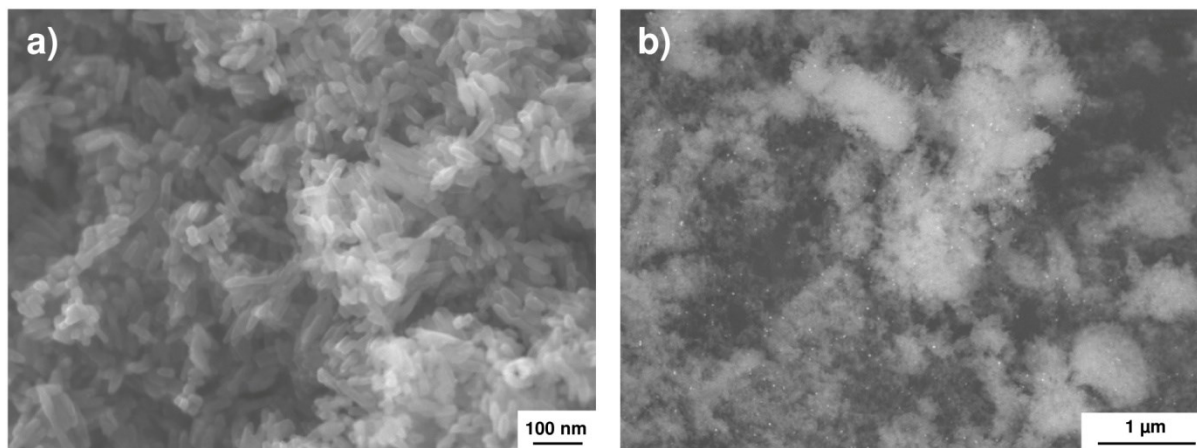


Abbildung 6-13 REM-Abbildungen von a) Au/TiO₂_r aufgenommen im SE-Modus (Morphologie) und b) 6.8K-Au/TiO₂_r im BSE-Modus (z Kontrast) nach dem Experiment.

Abbildung 6-13b zeigt die Verteilung der Au NP in 6.8K-Au/TiO₂_r. Die Au-Cluster < 2 nm sind zu klein, als dass sie mit dem REM im BSE-Modus detektiert werden könnten. Die Au NP größer 4 nm sind homogen auf dem Träger verteilt. Anders als im TiO₂_a (Anatas) gibt es keine Ansammlung von Au NP auf einzelnen TiO₂_r-Partikelagglomeraten (Abbildung 4-3b).

Zur Analyse der Oxidationszustände von Au in den $\text{TiO}_2\text{-r}$ -basierenden Katalysatoren wurden XP-Spektren vom Promoter-freien $\text{Au/TiO}_2\text{-r}$ sowie von $0.9\text{Cs-Au/TiO}_2\text{-r}$ und $7.9\text{Cs-Au/TiO}_2\text{-r}$ nach der katalytischen Untersuchung aufgenommen. Abbildung 6-14 zeigt die $\text{Au}4\text{f}$ -XP-Spektren dieser drei Systeme. $\text{Au/TiO}_2\text{-r}$ besitzt nur Au^0 (84 eV) während schon in $0.9\text{Cs-Au/TiO}_2\text{-r}$ neben Au^0 (85.2 eV) auch $\text{Au}^{\delta+}$ (86.5 eV) zu erkennen ist. $7.9\text{Cs-Au/TiO}_2\text{-r}$ besitzt ebenfalls $\text{Au}^{\delta+}$ (85.2 eV) und Au^0 (84.1 eV). Obwohl die Au-Cluster durch ihre geringe Größe bereits selbst eine partielle positive Ladung ($\text{Au}^{\delta+}$) besitzen könnten, [171, 178] zeigt $\text{Au/TiO}_2\text{-r}$ kein $\text{Au}^{\delta+}$, u.U. durch eine zu geringe Konzentration an $\text{Au}^{\delta+}$. $0.9\text{Cs-Au/TiO}_2\text{-r}$ zeigt hingegen diese partielle Ladung ($\text{Au}^{\delta+}$) während der vergleichbare Katalysator mit $\text{TiO}_2\text{-a}$ (Anatas) bei diesen Cs-Beladungen noch kein $\text{Au}^{\delta+}$ zeigt. Somit beeinflusst das Trägermaterial nicht direkt die Bildung von $\text{Au}^{\delta+}$, jedoch könnte diese Ladung in $\text{TiO}_2\text{-r}$ -basierenden Katalysatoren einfacher durch die Dotierung mit Cs stabilisiert werden. In $7.9\text{Cs-Au/TiO}_2\text{-r}$ nimmt der Anteil an $\text{Au}^{\delta+}$ ab. Die fast vollständige Bedeckung der Oberfläche mit Cs könnte sich auf das $\text{Au}^{\delta+}$ Signal in den XP-Spektren auswirken und dieses unterdrücken.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass sich die $\text{TiO}_2\text{-r}$ -basierenden Katalysatoren durch die Au-Cluster von den vergleichbaren $\text{TiO}_2\text{-a}$ -basierenden Katalysatoren unterscheiden. Diese Au-Cluster entstehen durch die Defekte in der $\text{TiO}_2\text{-r}$ -Morphologie und bewirken bereits bei kleineren Promotermengen die Ausbildung von $\text{Au}^{\delta+}$.

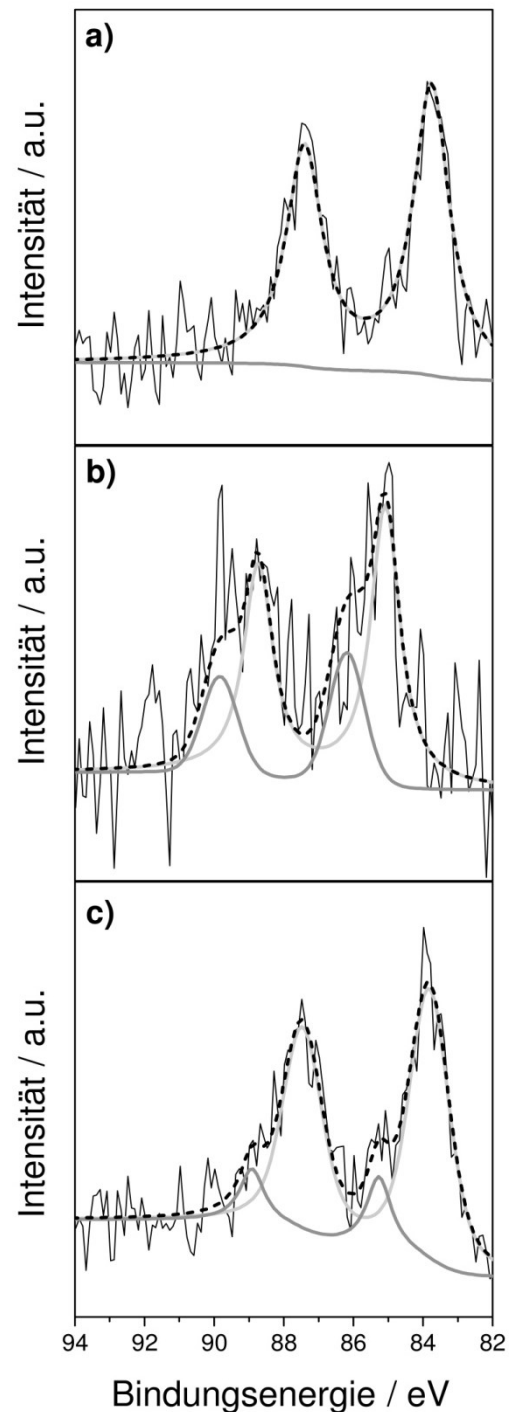


Abbildung 6-14 $\text{Au}4\text{f}$ -Peak im XP-Spektrum von a) $\text{Au/TiO}_2\text{-r}$, b) $0.9\text{Cs-Au/TiO}_2\text{-r}$ und c) $7.9\text{Cs-Au/TiO}_2\text{-r}$ nach dem Experiment. Die gestrichelte Linie ist an das Originalsignal angepasst während die hellgraue Linie Au^0 und die dunkelgraue Linie $\text{Au}^{\delta+}$ entspricht.

6.2.2 Katalytische Ergebnisse im Vergleich mit (K-)Au/TiO_{2_a}

Die TiO_{2_r}-basierenden Katalysatoren wurden identisch zu den TiO_{2_a}-basierenden Katalysatoren (Kapitel 4.1.2) in der Synthese von Propanol aus CO₂ mit C₂H₄ und H₂ getestet. Abbildung 6-15 zeigt den Umsatz an CO₂ und C₂H₄ als Funktion des Alkalimetallgehalts in K- bzw. Cs-Au/TiO_{2_r} Katalysatoren bei 473 K und 523 K. Zusätzlich sind die Daten des undotierten Au/TiO_{2_r} mit in Abbildung 6-15 aufgeführt. Für die Bestimmung des Effekts des Trägermaterials auf die katalytische Performance werden zunächst die alkalimetallfreien Katalysatoren Au/TiO_{2_r} und Au/TiO_{2_a} direkt miteinander verglichen bevor der Effekt des Promoters auf die Aktivität und Selektivität beschrieben wird.

In diesem direkten Vergleich zeigt Au/TiO_{2_r} bei 473 K einen kleineren CO₂-Umsatz als Au/TiO_{2_a} (2.8 % vs. 3.6 %), jedoch tritt bei der Messung bei 523 K der umgekehrte Fall ein (7.0 % vs. 6.2 %). Der C₂H₄-Umsatz an Au/TiO_{2_r} ist bei beiden Temperaturen um etwa 12 % geringer als an Au/TiO_{2_a}. Somit wird in erster Linie die unerwünschte C₂H₄-Hydrierung unterdrückt. Bei der Betrachtung der Selektivität bezogen auf CO₂ in Abbildung 6-16 zeigt sich, dass Propanol mit einer Selektivität von 37 % bei 473 K und 6 % bei 523 K an Au/TiO_{2_r} produziert wird. Zur Erinnerung, an Au/TiO_{2_a} wird bei 473 K und identischen Versuchsbedingungen nur 18 % des CO₂ in Propanol umgewandelt und bei 523 K überhaupt kein Propanol detektiert. Somit katalysiert der undotierte Au/TiO_{2_r} die Propanolsynthese selektiver im Vergleich zu Au/TiO_{2_a}, woraus auch eine höhere Ausbeute an Propanol resultiert (Abbildung 6-17).

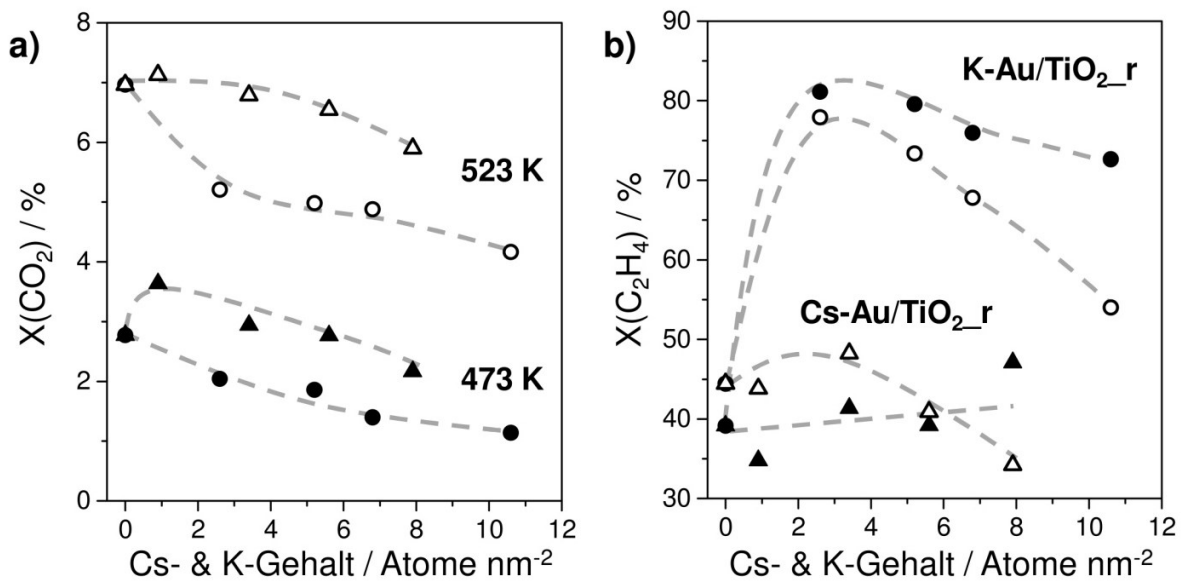


Abbildung 6-15 Umsatz an a) CO₂ und b) C₂H₄ an K-Au/TiO_{2_r} (● + ○) und Cs-Au/TiO_{2_r} (▲ + △) bei 473 K (geschlossene Symbole) und 523 K (offene Symbole) als Funktion der Alkalimetallbeladung. Reaktionsbedingungen: 2 MPa, $\tau = 45 \text{ g min l}^{-1}$, CO₂/H₂/C₂H₄/N₂ = 1:1:1:1.

Durch die Dotierung von Au/TiO_{2_r} mit K bzw. Cs wird die Aktivität und Selektivität beeinflusst. Die Tendenzen entsprechen denen von K- bzw. Cs-Au/TiO_{2_a} mit einigen Einschränkungen. Der Umsatz an CO₂ ist stark von der Temperatur und von der Konzentration des Alkalimetalls abhängig. Während sich die K-Au/TiO_{2_r} Katalysatoren identisch zu den TiO_{2_a}-basierenden Katalysatoren verhalten, an welchen der CO₂-Umsatz kontinuierlich mit der Alkalimetallkonzentration abfällt, steigt der CO₂-Umsatz durch die Dotierung von Au/TiO_{2_r} mit 0.9 Cs-Atome nm⁻² bei 473 K zuerst an ehe er mit einer Erhöhung des Cs-Gehaltes abfällt. Dieser Trend ist ebenfalls bei 523 K zu erkennen, jedoch ist der anfängliche Anstieg weniger stark ausgebildet. Unter dem Strich zeigen die Cs-Au/TiO_{2_r} Katalysatoren einen höheren CO₂-Umsatz als K-Au/TiO_{2_r} Katalysatoren.

Der Umsatz an Ethylen wird wiederum stärker durch die Wahl des Alkalimetalls als durch dessen Konzentration oder der Temperatur bestimmt. Abbildung 6-15b macht sichtbar, dass durch die Dotierung von Au/TiO_{2_r} mit K der C₂H₄-Umsatz signifikant von 40 % auf ca. 80 % ansteigt, während jener bei der Dotierung von Au/TiO_{2_r} mit Cs, auch mit höheren Cs-Konzentrationen, im Bereich zwischen 35 – 45 % bleibt. Der C₂H₄-Umsatz an K-Au/TiO_{2_r} Katalysatoren fällt in Abhängigkeit von der Temperatur mit steigendem K-Gehalt ab. Hierbei ist allerdings eine Besonderheit zu erkennen. Während beim undotierten Au/TiO_{2_r} mit einem Anstieg der Temperatur der C₂H₄-Umsatz ansteigt, fällt dieser mit einem Anstieg der Temperatur an 2.6K-Au/TiO_{2_r} ab. Mit steigendem K-Gehalt in K-Au/TiO_{2_r} wird dieser Effekt stärker ausgeprägt. Bei sehr hohen Cs-Beladungen (> 5.6 Cs-Atome nm⁻²) ist dieser inverse Temperatureffekt auch an Cs-Au/TiO_{2_r} Katalysatoren zu beobachten.

Abbildung 6-16 zeigt die Selektivität bezogen auf CO₂ und C₂H₄ zu dem Zielprodukt Propanol sowie zu Propanal und CO (jeweils bezogen auf CO₂). Weitere Nebenprodukte in sehr kleinen Mengen, insbesondere bei 523 K, sind Propan, C₆-Kohlenwasserstoffe und Pentanal bzw. Pentanol. Neben diesen Produkten wird noch C₂H₆ aus der Hydrierung von C₂H₄ erzeugt. Die Selektivität zu C₂H₆ steigt an K-Au/TiO_{2_r} Katalysatoren mit steigendem K-Gehalt von 97 % auf 98 % bei 473 K an, während sie bei 523 K von 99 % auf 93 % abfällt. An den Cs-Au/TiO_{2_r} Katalysatoren liegen diese Werte für 473 K zwischen 97 % und 92 % sowie für 523 K zwischen 98 % und 90 %. Die Selektivitäten bezogen auf CO₂ an Au/TiO_{2_r} wurden oben erläutert. Analog zu den TiO_{2_a}-basierenden Katalysatoren steigt die Propanol-selektivität mit der Alkalimetalldotierung und -konzentration in Au/TiO_{2_r} an, während die zu CO abfällt. Die Selektivität zu Propanal ist immer kleiner als 5 %. Bei 473 K wird an 2.6K-Au/TiO_{2_r} Propanol mit einer Selektivität von 91 % erzeugt. Ab einer Beladung von 6.8 K-Atome nm⁻² wird kein CO mehr detektiert, so dass die *oxo*-Selektivität bei 100 % liegt.

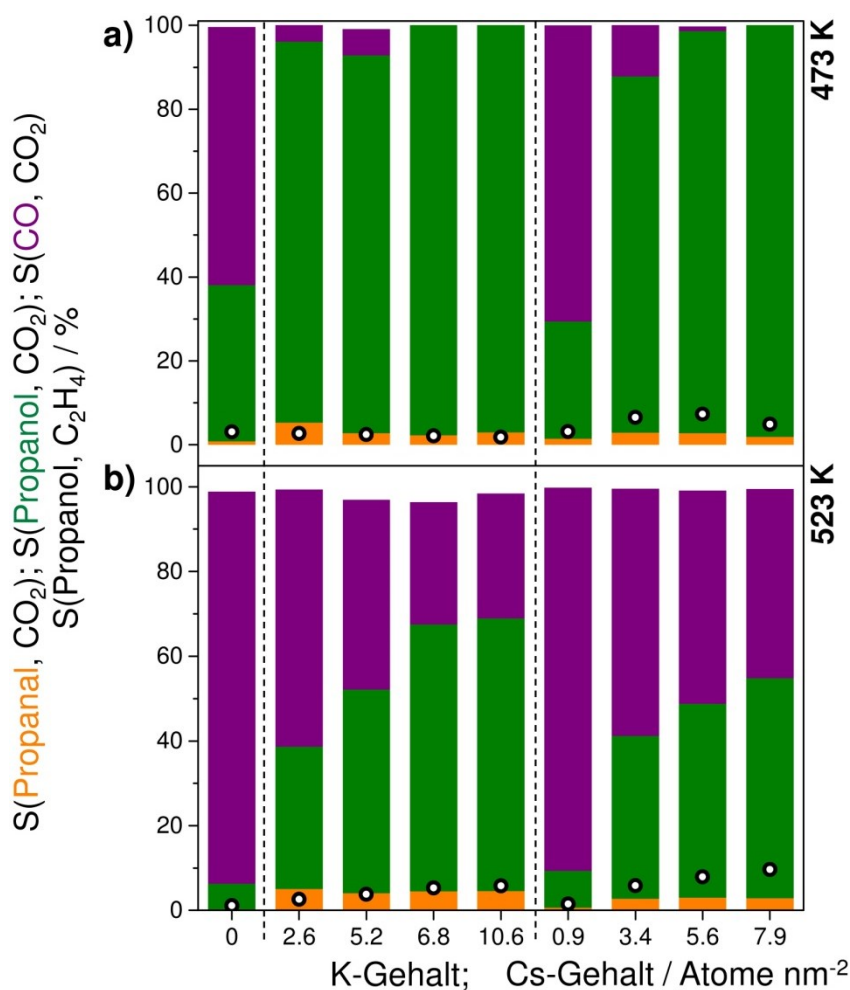


Abbildung 6-16 Selektivität zu CO (lila), Propanol (grün) und Propanal (orange) bezogen auf CO_2 sowie Selektivität zu Propanol bezogen auf C_2H_4 (●) als Funktion des K- bzw. Cs-Gehalts in K- bzw. Cs-Au/ TiO_2 -r bei a) 473 K und b) 523 K. Reaktionsbedingungen: $\tau = 45 \text{ g min l}^{-1}$, $\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4/\text{N}_2 = 1:1:1:1$, 2 MPa.

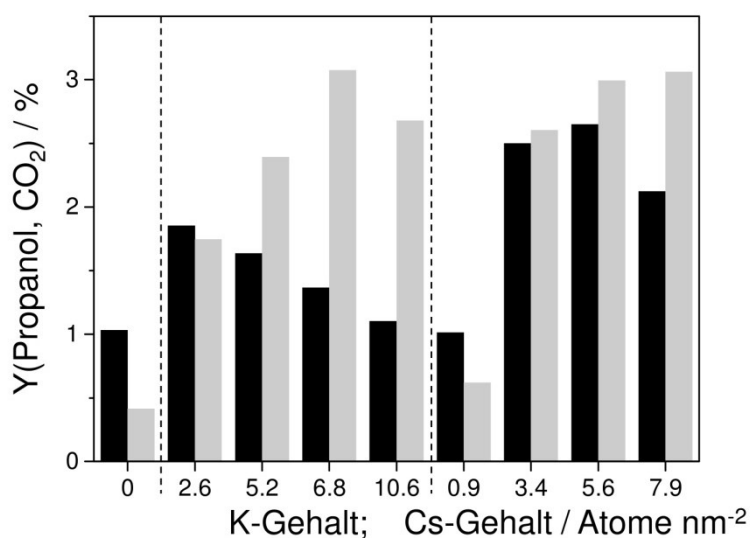


Abbildung 6-17 Ausbeute an Propanol bezogen auf CO_2 gegen den K- bzw. Cs-Gehalt in K- bzw. Cs-Au/ TiO_2 -r bei 473 K (schwarz) und 523 K (hellgrau). Reaktionsbedingungen: 2 MPa, $\tau = 45 \text{ g min l}^{-1}$, $\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4/\text{N}_2 = 1:1:1:1$.

An den Cs-dotierten Katalysatoren steigt die *oxo*-Selektivität langsamer an und erreicht bei 473 K erst mit 7.9 Cs-Atome nm⁻² die 100 %. Bei 523 K fällt wie zu erwarten die Selektivität zu Propanol ab, dennoch bleiben die Tendenzen dieselben. Die höchste Selektivität zu Propanol wird an 10.6K-Au/TiO_{2_r} gemessen und beträgt 64 %. An den Cs-Au/TiO_{2_r} Katalysatoren liegt die höchste C₃H₇OH-Selektivität bei 52 % an 7.9Cs-Au/TiO_{2_r}. Anders als an den TiO_{2_a}-basierenden Katalysatoren wird kein Abfall der Selektivität zu Propanol bei sehr hohen Cs-Beladungen verzeichnet. Da sich eine vollständige Bedeckung der Oberfläche mit dem Promoter erst ab 8 Cs-Atome nm⁻² ausbildet, sollte die Selektivität zu Propanol mit einer weiteren Steigerung des Cs-Gehalts abnehmen. Die Propanolselektivität bezogen auf C₂H₄ (Abbildung 6-16) steigt bei 523 K mit der Erhöhung der Promoterkonzentration an. Bei 473 K fällt diese Selektivität an K-Au/TiO_{2_r} Katalysatoren ab und durchläuft an Cs-Au/TiO_{2_r} Katalysatoren ein Maximum. Generell ist an K-Au/TiO_{2_r} Katalysatoren die Propanolselektivität geringer als an Cs-Au/TiO_{2_r} Katalysatoren, bedingt durch den höheren C₂H₄-Umsatz an jenen.

In Abbildung 6-17 sind die Ausbeuten an Propanol bezogen auf CO₂ dargestellt. Generell sind dieselben Tendenzen wie an den TiO_{2_a}-basierenden Katalysatoren zu erkennen. An den K-Au/TiO_{2_r} Katalysatoren steigt die Ausbeute temperaturunabhängig durch die Dotierung mit 2.6 K-Atome nm⁻² an, jedoch fällt diese bei 473 K mit weiterer Erhöhung des K-Gehalts in K-Au/TiO_{2_r} wieder ab während bei 523 K die Ausbeute weiter ansteigt und erst bei höheren Beladungen ein Maximum erreicht. Bei niedrigen K-Beladungen (≤ 2.6 K-Atome nm⁻²) ist die Ausbeute bei 473 K höher als bei 523 K, was sich bei höheren Beladungen umdreht. Ein ähnliches Verhalten besitzen auch die Cs-Au/TiO_{2_r} Katalysatoren. Schlussendlich zeigen 6.8K-Au/TiO_{2_r} und 7.9Cs-Au/TiO_{2_r} die höchste Ausbeute für diese Systeme von 3.1 % bei 523 K.

6.2.3 Diskussion

Auf Grund der Tatsache, dass die TiO_{2_r}-basierenden Katalysatoren dieselben katalytischen Tendenzen bezüglich Aktivität (z.B. Abfall des CO₂-Umsatzes) und Selektivität (z.B. Anstieg der Propanolselektivität) wie die TiO_{2_a}-basierenden Katalysatoren mit der Erhöhung der Promoterkonzentration aufzeigen, wird angenommen, dass der Reaktionsablauf an den dotierten Au/TiO_{2_r} Katalysatoren identisch zu dem in Kapitel 5 beschriebenen Ablauf an dotierten Au/TiO_{2_a} Katalysatoren ist.

TiO_{2_r}-basierende Katalysatoren sind in den Tests vergleichsweise aktiver und selektiver als TiO_{2_a}-basierende. Zu diesen verbesserten katalytischen Daten an K- bzw. Cs-Au/TiO_{2_r}

zählen zwei Punkte: i) eine erhöhte Selektivität zu Propanol bei Abwesenheit oder kleinen Konzentrationen des Promoters und ii) ein Rückgang der Hydrierung von C_2H_4 mit einem Anstieg der Temperatur. Nach der ausführlichen Charakterisierung aller Katalysatorsysteme weisen TiO_2 _a- und TiO_2 _r-basierende Katalysatoren einen eindeutigen Unterschied auf: das Vorhandensein von Au-Clustern auf den Katalysatoren mit TiO_2 _r (Rutil) als Trägermaterial. Dementsprechend könnten die beiden oben genannten Punkte auf die Anwesenheit dieser Au-Cluster zurückgeführt werden.

Ausgehend vom Reaktionsablauf an den Au/ TiO_2 _a Katalysatoren ist die Selektivität zu CO abhängig von der Geschwindigkeit der Bildung von CO und der Abreaktion von CO mit C_2H_4 zum Propanal. Bei gleicher Aktivität zur CO-Generierung ist die schnellere Produktion von Propanal bzw. Propanol die Ursache für die kleinere CO-Selektivität am undotierten Au/ TiO_2 _r im Vergleich zum undotierten Au/ TiO_2 _a. Eine Begründung hierfür könnten die Au-Cluster sein, welche sich bezüglich ihrer physikalischen Eigenschaften von den Au NP in der Größenordnung von 6.0 nm bis 7.5 nm unterscheiden können. Jene Au-Cluster tendieren dazu eine partielle Ladung zu besitzen [171, 178], wobei diese in der Charakterisierung der Proben nicht an Au/ TiO_2 _r nachgewiesen werden kann. Erst durch die Dotierung der Proben mit 0.9 Cs-Atome nm^{-2} wird $Au^{\delta+}$ nachgewiesen. Im direkten Vergleich mit Anatas wird an 1.2Cs-Au/ TiO_2 _a noch kein $Au^{\delta+}$ detektiert, wodurch wiederum gezeigt wird, dass Rutil als Trägermaterial die Erzeugung und Stabilisierung von $Au^{\delta+}$ fördert. Wie bereits für Anatas beschrieben wirkt sich die Anwesenheit von $Au^{\delta+}$ positiv auf die Produktion von Propanal bzw. Propanol durch einen beschleunigten Einbau von CO in die Au-Ethyl-Bindung aus.

Eine mögliche Erklärung des inversen Temperatureffekts auf den C_2H_4 -Umsatz könnte sein, dass die Bedeckungsgrade an adsorbiertem C_2H_4 und/oder H_2 , welche in der Synthese von C_2H_6 beteiligt sind, stark mit der Temperatur abnehmen. Diese hängen wiederum vom Verhältnis der Reaktionskonstanten der Adsorption zu denen der Desorption ab. Je kleiner dieses Verhältnis wird, desto geringer ist die Reaktionstemperatur, ab welcher dieser Effekt sichtbar wird. Da dieser Effekt nicht an TiO_2 _a-basierenden Katalysatoren zu beobachten ist und der einzige Unterschied zwischen Au/ TiO_2 _a und Au/ TiO_2 _r die Au-Cluster sind, könnten diese die Ursache für den inversen Temperatureffekt auf den C_2H_4 -Umsatz sein. Dabei würden die Au-Cluster erst ab einer bestimmten Alkalimetallkonzentration ihre Hydrieraktivität verlieren.

6.3 Zusammenfassung

Es zeigte sich, dass sich das katalytische Leistungsvermögen der Synthese von Propanol aus CO_2 mit C_2H_4 und H_2 durch die Wahl des Trägermaterials in Kombination mit Alkalimetallen als Promotoren beeinflussen lässt, wobei je nach Art und Charakteristik des Trägers bestimmte Teilschritte gefördert oder unterdrückt werden.

Die verwendeten Trägermaterialien SiO_2 und TiO_2 _r (Rutil) zeigen unterschiedliche Einflüsse auf die Aktivität und Selektivität in den jeweiligen Katalysatoren. So z.B. steigt der CO_2 -Umsatz an SiO_2 -basierenden Katalysatoren während er an TiO_2 _r-Basierenden (und auch an TiO_2 _a-Basierenden) mit der K-Dotierung abfällt. Der Grund hierfür sind unterschiedliche Kaliumverbindungen auf den Katalysatoren. Während in den TiO_2 -basierenden Katalysatoren K in Form von K_2O vorliegt, könnte K in den SiO_2 -basierenden Katalysatoren eingebaut werden, wodurch Kaliumsilikat entsteht. Dadurch wird die Bildung von Kaliumcarbonat unterbunden, welches für den Rückgang des CO_2 -Umsatzes an den TiO_2 -basierenden Katalysatoren mit der Erhöhung des K-Gehalts verantwortlich ist.

Im Einzelnen hat amorphes SiO_2 den Vorteil der erhöhten Selektivität zu Propanol bezogen auf C_2H_4 . Ausschlaggebend ist der geringere C_2H_4 -Umsatz zum C_2H_6 bedingt durch die Dotierung von Au/SiO_2 _IK mit K, wodurch die Wechselwirkung zwischen der Lewis-Base C_2H_4 und dem nun basischen Katalysator sinkt. Weiterhin ergibt sich ein erhöhter CO_2 -Umsatz auf Grund der modifizierten Synthese der K- Au/SiO_2 _IK Katalysatoren, durch welche die Größe der Au NP konstant bei 5 nm bleibt und die finale Beladung mit Au steigt. Dadurch wird insgesamt die Grenzlinie zwischen Au NP und SiO_2 länger, welche für den CO_2 -Umsatz von Bedeutung ist.

Rutil im direkten Vergleich zu Anatas ist die als Trägermaterial für Au NP leistungsfähigere TiO_2 -Modifikation. TiO_2 Rutil zeigt eine homogenere räumliche Verteilung der Au NP auf dem Träger als in den TiO_2 _a-basierenden Katalysatoren. Zusätzlich besitzen die TiO_2 _r-basierenden Katalysatoren die Au-Cluster (< 2 nm), deren Anwesenheit sich positiv auf die Produktion von Propanol auswirkt. Zusätzlich bewirkt TiO_2 Rutil in den dotierten Au/TiO_2 _r Katalysatoren einen inversen Temperatureffekt, bei welchem mit steigender Temperatur die Hydrierung von C_2H_4 zurückgeht. Damit eignen sich diese Systeme für eine Reaktion bei höheren Temperaturen, da hier der CO_2 -Umsatz erhöht und gleichzeitig die Ausbeute an Propanol gesteigert wird, ohne die Selektivität zu Propanol bezüglich C_2H_4 zu verkleinern. Cs im Vergleich zu K in dotierten Au/TiO_2 _r Katalysatoren ist auf Grund von kleineren C_2H_4 - und größeren CO_2 -Umsätzen bei ähnlicher Propanolselektivität der bevorzugte Promoter. Das optimalste katalytische Leistungsvermögen zeigt 7.9Cs- Au/TiO_2 _r.

7 Optimierung der Reaktionsparameter

In den vorherigen Kapiteln wurden der Promoter und das Trägermaterial variiert, um so die Ausbeute an Propanol zu steigern. Neben diesen beiden Parametern können auch die Versuchsbedingungen variiert werden, um die unerwünschte C_2H_4 -Hydrierung zum C_2H_6 zu unterdrücken. An Cs-Au/TiO₂_r Katalysatoren aus Kapitel 6.2 sollen unterschiedliche Partialdrücke der Reaktanten und unterschiedliche Reaktionstemperaturen bei konstanter Kontaktzeit und konstantem Druck in Hinblick auf eine Erhöhung der Aktivität und Selektivität getestet werden [177].

Die Variation der Temperatur ist zwiespältig, da die RWGS-Reaktion zur *in situ* Herstellung von CO eine endotherme Reaktion (vgl. Kapitel 1.2.2) und die anschließende Hydroformylierung mit C_2H_4 eine exotherme Reaktion ist (vgl. Kapitel 1.2.3). Während die Letztere bevorzugt bei ca. 443 K abläuft [62, 66], bewirkt eine Steigerung der Temperatur eine drastische Erhöhung des CO₂-Umsatzes bis ans thermodynamische Gleichgewicht [41, 46, 179]. Daraus wird vermutet, dass es eine optimale Temperatur im Bereich zwischen 473 – 543 K geben könnte.

Bei der Optimierung der Partialdrücke spielen die jeweiligen Partialdruckverhältnisse eine entscheidende Rolle. Durch deren Variation kann z.B. der CO₂-Umsatz erhöht werden, in dem mehr H₂ oder weniger CO₂ dem Eduktgasstrom zugemischt wird [95]. Auf dieser Art und Weise könnte auch die Bildung von C_2H_6 unterdrückt werden.

7.1 Einfluss der Temperatur auf Aktivität und Selektivität

Als erstes soll der Effekt der Temperatur auf die Umsätze und Selektivitäten an Cs-Au/TiO₂_r Katalysatoren untersucht werden. Diese Katalysatoren wurden bereits in Kapitel 6.2 vorgestellt und dort vollständig charakterisiert und diskutiert. Die Variation der Temperatur erfolgte am Reaktionsgemisch CO₂/H₂/C₂H₄/N₂ = 1:2:1:4 bei 2 MPa und einer Kontaktzeit von 45 g min l⁻¹. Das gewählte Reaktionsgemisch führt zu höheren Umsätzen, wodurch Veränderungen in der Aktivität bzw. der Selektivität am besten veranschaulicht werden können (Abbildung 7-3).

Abbildung 7-1 zeigt den Umsatz an CO₂ und C₂H₄ sowie deren Selektivität zu Propanol als Funktion der Temperatur an Cs-Au/TiO₂_r Katalysatoren. Als weiteres Kriterium für die Selektivität ist jene für Propanol bezogen auf C₂H₄ mitaufgeführt.

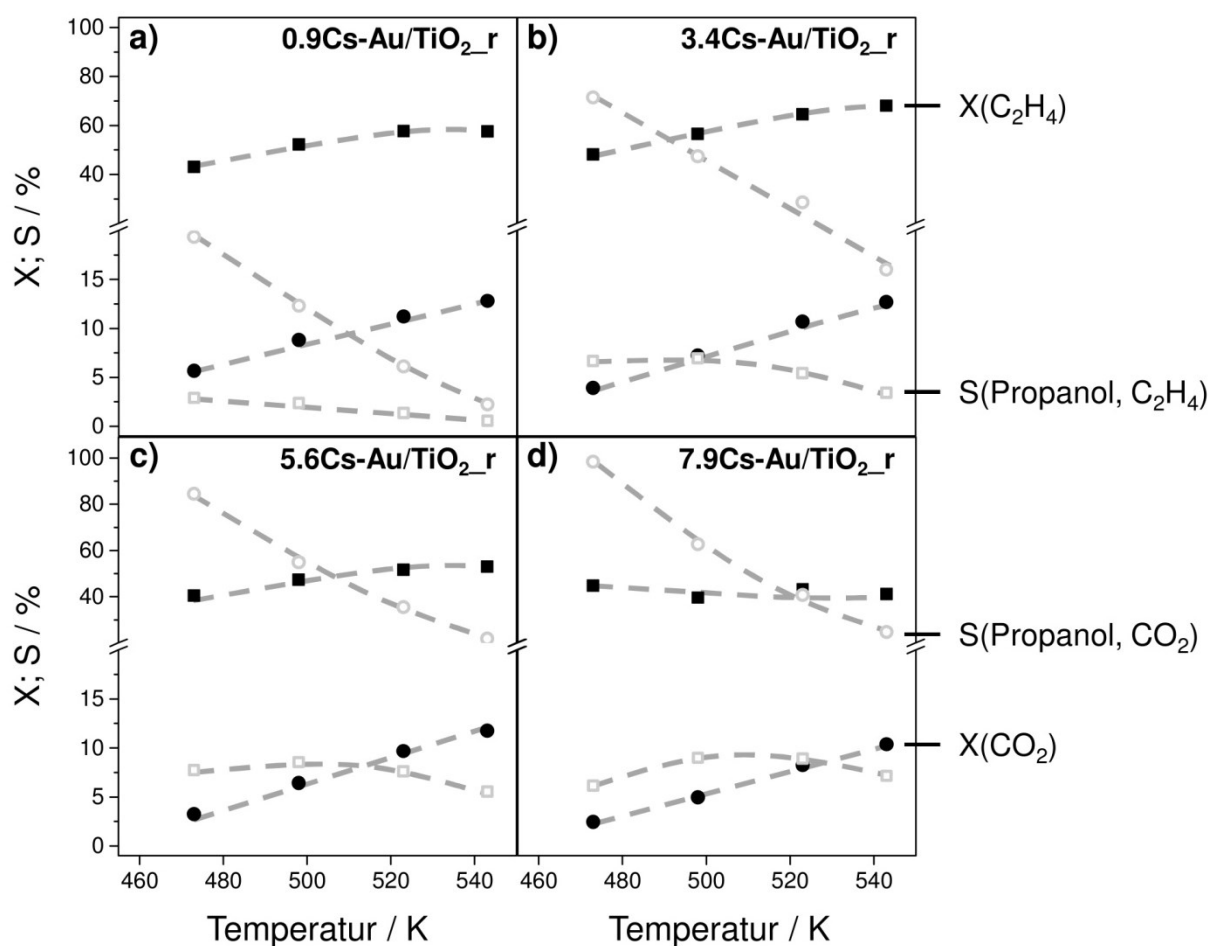


Abbildung 7-1 Umsatz an CO₂ (●) und C₂H₄ (■) sowie deren beiden Selektivitäten zu Propanol (CO₂-basiert: ○, C₂H₄-basiert: □) als Funktion der Temperatur an a) 0.9Cs-Au/TiO₂_r, b) 3.4Cs-Au/TiO₂_r, c) 5.6Cs-Au/TiO₂_r, und d) 7.9Cs-Au/TiO₂_r. Reaktionsbedingungen: CO₂/H₂/C₂H₄/N₂ = 1:2:1:4, 2 MPa, τ = 45 g min l⁻¹.

Unabhängig von der Cs-Beladung steigt der Umsatz an CO_2 mit der Temperatur an, wobei die Steigung für den jeweiligen Cs-haltigen Katalysator größtenteils identisch ist. Im Vergleich dazu zeigt die Änderung der Temperatur eine geringere Auswirkung auf den Umsatz an C_2H_4 . An Katalysatoren mit einem Cs-Gehalt mit bis zu $5.6 \text{ Cs-Atome nm}^{-2}$ steigt der C_2H_4 -Umsatz um ca. 20 % mit einer Temperaturerhöhung von 473 K auf 543 K an. An $7.9\text{Cs-Au/TiO}_2\text{-r}$ (Abbildung 7-1d) fällt der C_2H_4 -Umsatz in derselben Temperaturspanne von 473 K auf 543 K ab. Durch die steigende Reaktionstemperatur könnte sich der Bedeckungsgrad von C_2H_4 - und/oder H_2 -Spezies auf der Katalysatoroberfläche verringern, wodurch der C_2H_4 -Umsatz mit einer Erhöhung der Temperatur nahezu konstant oder sogar rückläufig sein könnte. Bestimmt wird die Bedeckung durch das Verhältnis Adsorption/Desorption, welches temperaturabhängig ist. Alternativ könnte auch der erhöhte Partialdruck von CO, welches mit C_2H_4 um dieselben Adsorptionszentren konkurriert, für diesen Rückgang mit einer Erhöhung der Temperatur verantwortlich sein, da der Umsatz an CO_2 stark mit der Temperatur ansteigt und primär CO gebildet wird. Dabei könnte auch die Anwesenheit von $\text{Au}^{\delta+}$ in z.B. $7.9\text{Cs-Au/TiO}_2\text{-r}$ eine Rolle spielen, welche die Adsorption von CO verstärken könnte.

Bei der Betrachtung der Selektivität zu Propanol auf der Basis von CO_2 ist stets eine Abnahme jener mit einer Erhöhung der Reaktionstemperatur zuerkennen. Diese Abnahme ist abhängig von der Cs-Beladung in $\text{Cs-Au/TiO}_2\text{-r}$. An $0.9\text{Cs-Au/TiO}_2\text{-r}$ fällt die Propanol-selektivität mit einer Temperaturerhöhung von 473 K auf 543 K von 19 % auf nur 2 % ab. Die höherbeladenen Cs-Katalysatoren ($7.9\text{Cs-Au/TiO}_2\text{-r}$) übertreffen jenen Katalysator mit einer Selektivität von 98 % bei 473 K, welche auf 25 % bei 543 K zurückgeht. 3.4Cs- und $5.6\text{Cs-Au/TiO}_2\text{-r}$ zeigen eine Selektivität von 15 % bzw. 20 % bei 473 K.

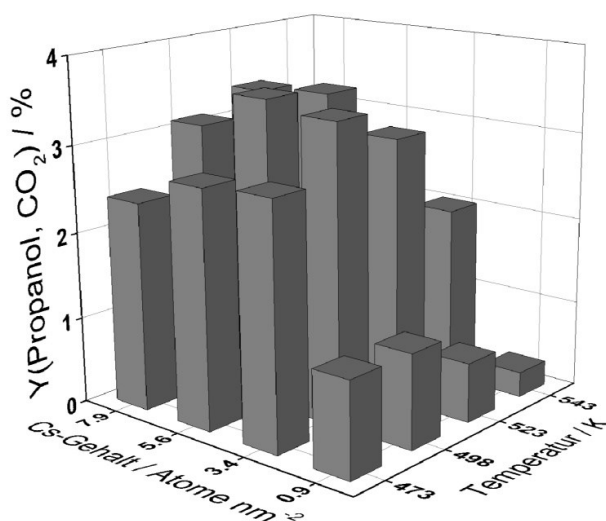


Abbildung 7-2 Ausbeute an Propanol bezogen auf CO_2 als Funktion des Cs-Gehalts in $\text{Cs-Au/TiO}_2\text{-r}$ und der Temperatur. Reaktionsbedingungen: 2 MPa, $\tau = 45 \text{ g min l}^{-1}$, $\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4/\text{N}_2 = 1:2:1:4$.

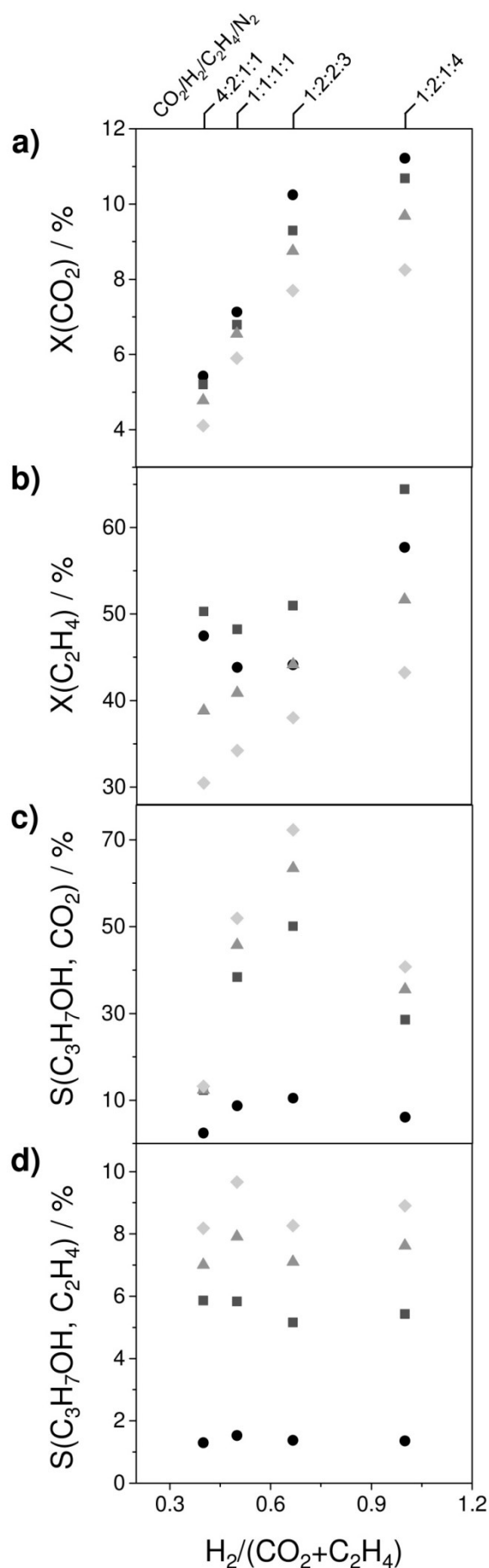
Die Selektivität zu Propanol bezogen auf C_2H_4 weist zwei unterschiedliche Trends je nach Cs-Konzentration auf. An $0.9Cs-Au/TiO_2-r$ fällt diese Selektivität mit der Erhöhung der Reaktionstemperatur von 473 K auf 543 K von nur 3 % weiter auf 0.6 % ab. An $Cs-Au/TiO_2-r$ Katalysatoren mit einem höheren Cs-Gehalt steigt die Propanolselektivität bezogen auf C_2H_4 in derselben Temperaturspanne zuerst an. Mit der Erhöhung der Temperatur durchläuft die Selektivität ein Maximum, welches mit Erhöhung der Cs-Beladung weiter zu höheren Temperaturen verrückt wird.

Auf Grund der Mannigfaltigkeit an katalytischen Veränderungen durch die Erhöhung der Temperatur zeigt Abbildung 7-2 die Ausbeute an Propanol bezogen auf CO_2 als ein weiteres Kriterium zur Bewertung der optimalen Reaktionstemperatur. An $0.9Cs-Au/TiO_2-r$ wird die höchste Ausbeute bei 473 K gefunden, während an den Katalysatoren mit einer höheren Cs-Konzentration sich dieses Maximum der Ausbeute Richtung höheren Temperaturen verschiebt. Die jeweilige höchste Propanolausbeute liegt an $3.4Cs-$ und $5.6Cs-Au/TiO_2-r$ bei 498 K (3.4 % bzw. 3.5 %) und an $7.9Cs-Au/TiO_2-r$ bei 523 K (3.4 %).

7.2 Einfluss vom Eduktverhältnis $CO_2/H_2/C_2H_4$ auf X und S

Im nächsten Schritt der Optimierung der Versuchsbedingungen soll das Verhältnis der Reaktanten zueinander variiert werden, also die Partialdrücke von CO_2 , H_2 und C_2H_4 . Der Partialdruck von H_2 verbleibt konstant bei 0.5 MPa während die von CO_2 und C_2H_4 variiert werden, wodurch unterschiedliche Verhältnisse von H_2/CO_2 (0.5 bis 2), H_2/C_2H_4 (0.5 bis 4) und $H_2/(CO_2+C_2H_4)$ (0.4 bis 1) entstehen. Die übrigen Reaktionsbedingungen werden konstant bei $\tau = 45 \text{ g min l}^{-1}$, 523 K und 2 MPa gehalten.

Abbildung 7-3 zeigt die Umsätze an CO_2 und C_2H_4 sowie deren beiden Selektivitäten zu Propanol als Funktion des Verhältnisses $H_2/(CO_2+C_2H_4)$ bei 523 K. Das Verhältnis $H_2/(CO_2+C_2H_4)$ repräsentiert die Hydrieraktivität eines Reaktionsgemisches; je höher dieses Verhältnis, desto größer sollten die Umsätze sein. Unabhängig vom Cs-Gehalt in $Cs-Au/TiO_2-r$ steigt der Umsatz an CO_2 mit diesem Verhältnis an. Das entscheidende Verhältnis für den Umsatz an CO_2 ist H_2/CO_2 , welches mit einer Erhöhung des Verhältnisses $H_2/(CO_2+C_2H_4)$ von 0.4 auf 0.67 ebenfalls von 0.5 auf 2 ansteigt. Somit wirkt sich ein kleiner Partialdruck von CO_2 im Vergleich zu dem von H_2 positiv auf den Umsatz an CO_2 aus. Zusätzlich zeigen die Zusammensetzungen mit den Verhältnissen 0.67 und 1, welche beide ein H_2/CO_2 Verhältnis von 2 aufweisen, unterschiedliche Umsätze an CO_2 . Bei der Betrachtung des Verhältnisses CO_2/C_2H_4 in diesen beiden Zusammensetzungen, welche bei 0.5 und 1 liegen, wird klar, dass auch der Partialdruck von C_2H_4 eine Auswirkung auf den



Umsatz an CO_2 hat. Das liegt daran, dass beide Reaktanten CO_2 und C_2H_4 um dieselbe adsorbierte H_2 -Spezies konkurrieren.

Analog zum CO_2 -Umsatz steigt auch der C_2H_4 -Umsatz mit dem Verhältnis $H_2/(CO_2+C_2H_4)$ an. Interessanterweise wird kein direkter Zusammenhang zwischen dem Verhältnis H_2/C_2H_4 und dem Umsatz an C_2H_4 gefunden, so wie es aus der Kinetik für die C_2H_4 -Hydrierung zu erwarten wäre [180].

Allerdings wird der Umsatz an C_2H_4 durch den Partialdruck von CO_2 beeinflusst; indirekt durch die Verringerung des H_2 -Partialdrucks durch die RWGS-Reaktion und direkt durch ein mögliches Blockieren der aktiven Zentren für die C_2H_4 -Aktivierung durch CO_2 und/oder CO .

Die Selektivität zu Propanol auf der Basis von C_2H_4 (Abbildung 7-3d) scheint nicht von dem Verhältnis $H_2/(CO_2+C_2H_4)$ abhängig zu sein, dafür aber sehr stark abhängig vom Cs-Gehalt in $Cs-Au/TiO_2_r$.

Abbildung 7-3 (links): Einfluss des Eduktverhältnisses $H_2/(CO_2+C_2H_4)$ auf den Umsatz an a) CO_2 und b) C_2H_4 sowie die Selektivität zu Propanol bezogen auf c) CO_2 und d) C_2H_4 an 0.9Cs-Au/TiO₂_r (●), 3.4Cs-Au/TiO₂_r (■), 5.6Cs-Au/TiO₂_r (▲) und 7.9Cs-Au/TiO₂_r (◆). Reaktionsbedingungen: $\tau = 45 \text{ g min l}^{-1}$, 523 K, 2 MPa.

Die Propanolselektivität bezogen auf CO_2 durchläuft mit einer Erhöhung des Verhältnisses $\text{H}_2/(\text{CO}_2+\text{C}_2\text{H}_4)$ ein Maximum (Abbildung 7-3c). Bei der Betrachtung des Verhältnisses $\text{CO}_2/\text{C}_2\text{H}_4$ innerhalb des Verhältnisses $\text{H}_2/(\text{CO}_2+\text{C}_2\text{H}_4)$ wird sichtbar, dass Propanol selektiver produziert wird, wenn C_2H_4 im Überschuss zu CO_2 vorliegt. Dies könnte entweder an unterschiedlichen i) Adsorptions-/Desorptionseigenschaften der Reaktanten an den Katalysatoren oder ii) Kinetiken der Reaktanten für deren Wechselwirkung mit H_2 liegen.

7.3 Diskussion der Reaktionsbedingungen

Wie bereits mehrfach in der Arbeit zu erkennen ist, ist es möglich, Propanol aus CO_2 mit C_2H_4 und H_2 mit einer nahezu 100 %igen Selektivität bezogen auf CO_2 herzustellen. Die Optimierung der Reaktionsbedingungen zeigt, dass diese Selektivität stark von der Temperatur abhängig ist und mit deren Erhöhung abnimmt. Neben Propanol entsteht aus CO_2 noch CO , welches ein Zwischenprodukt zum Propanol darstellt. Daher könnte die Konzentration dieses Gases im Produktstrom durch die Erhöhung der Kontaktzeit herabgesetzt werden. Somit könnte auch bei höheren Temperaturen ($> 473 \text{ K}$) eine sehr hohe Selektivität zu Propanol erreicht werden. Alternativ könnte in einer möglichen industriellen Anwendung CO auch aus dem Produktstrom abgetrennt und dem Eduktgasstrom erneut zugeführt werden.

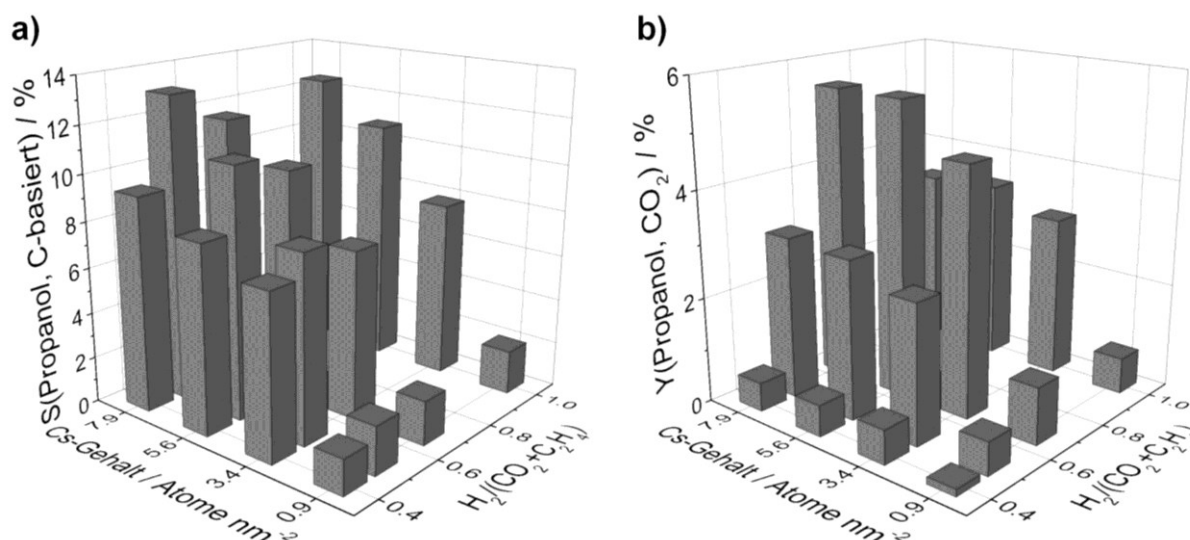


Abbildung 7-4 a) C-basierende Selektivität zu Propanol und b) die Ausbeute an Propanol bezogen auf CO_2 als Funktion des Verhältnisses $\text{H}_2/(\text{CO}_2+\text{C}_2\text{H}_4)$ und des Cs-Gehalts in Cs-Au/TiO_2 . Reaktionsbedingungen: 523 K , 2 MPa , $\tau = 45 \text{ g min l}^{-1}$.

Sofern diese neuartige Synthese in der Industrie Anwendung finden sollte, ist der offensichtlich größte Nachteil die dominante C_2H_4 -Hydrierung zum C_2H_6 . Diese uner-

wünschte Nebenreaktion wird nur geringfügig durch die Variation der Temperatur unterdrückt (Abbildung 7-1). Kleine Verhältnisse von $H_2/(CO_2+C_2H_4)$ zeigen einen Ansatz, die C_2H_4 -Hydrierung zu unterdrücken (Abbildung 7-3b).

Für eine detaillierte Evaluierung der erhobenen Daten an Cs-Au/TiO₂_r Katalysatoren wird eine modifizierte Selektivität zu Propanol definiert, welche wiedergibt, wie viele C-Atome aus den beiden C-haltigen Reaktanten im Propanol verbaut werden (Gleichung (2.9)). Abbildung 7-4a zeigt diese Selektivität als Funktion des Verhältnisses $H_2/(CO_2+C_2H_4)$ und des Cs-Gehalts bei 523 K. Den größten Einfluss besitzt der Promoter, wobei 7.9Cs-Au/TiO₂_r bei jedem Verhältnis $H_2/(CO_2+C_2H_4)$, aber insbesondere beim Wert 0.5, die höchste Selektivität zu Propanol aufweist. Bezogen auf die C-basierte Selektivität wäre somit eine Eduktgaszusammensetzung, in der jeder Reaktant denselben Partialdruck hat, optimal. Wird mit einem Eduktgasgemisch mit einem Überschuss an CO₂ gearbeitet ($H_2/(CO_2+C_2H_4) = 0.4$), so sinkt diese Selektivität erheblich. Die Selektivität fällt ebenfalls, wenn das Verhältnis $H_2/(CO_2+C_2H_4)$ größer als 0.5 wird, jedoch weniger signifikant.

Ein weiteres Kriterium für die Wahl der optimalen Versuchsbedingungen, insbesondere im Hinblick auf die Partialdrücke der Reaktanten, ist die Ausbeute an Propanol bezogen auf CO₂. In Abbildung 7-2 kann die Abhängigkeit dieser Ausbeute von der Temperatur beobachtet werden. Abbildung 7-4b zeigt zusätzlich die Ausbeute an Propanol als Funktion des Cs-Gehalts in Cs-Au/TiO₂_r und als Funktion des Verhältnisses $H_2/(CO_2+C_2H_4)$. Im letzteren Fall ist eindeutig zu erkennen, dass beide Parameter einen erheblichen Einfluss auf die Ausbeute haben. Die niedrigste Ausbeute wird an 0.9Cs-Au/TiO₂_r mit einem Eduktgasgemisch bestehend aus $H_2/(CO_2+C_2H_4) = 0.4$ beobachtet. Im Vergleich dazu wird die höchste Ausbeute von 5.6 % an gleich zwei Katalysatoren (5.6Cs- und 7.9Cs-Au/TiO₂_r) bei $H_2/(CO_2+C_2H_4) = 0.67$ gefunden. Diese Ausbeute ist fast doppelt so hoch wie jene mit einem Gemisch aus $H_2/(CO_2+C_2H_4) = 1$ oder $H_2/(CO_2+C_2H_4) = 0.5$. Zugleich weist der Eduktgasstrom mit dem Verhältnis 0.67 akzeptable Werte bezüglich des Umsatzes an CO₂ und C₂H₄ sowie bezüglich der Propanolselektivität bezogen auf CO₂ auf.

Schlussendlich bestimmen die Verhältnisse H_2/CO_2 , H_2/C_2H_4 und CO_2/C_2H_4 , welche durch das Verhältnis $H_2/(CO_2+C_2H_4)$ repräsentiert werden, maßgeblich die Aktivität und Selektivität der unterschiedlichen Katalysatoren. Für eine selektive C₃H₇OH-Herstellung bezüglich CO₂ und C₂H₄ benötigt es einen größtmöglichen Überschuss an C₂H₄ und H₂ gegenüber CO₂. Der Überschuss an H₂ gegenüber CO₂ ist notwendig, um die CO-Bildung in der RWGS-Reaktion zu erleichtern, bedingt durch die Thermodynamik der RWGS-Reaktion. Um die unerwünschte

Nebenreaktion $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$ zu unterdrücken, sollte das Verhältnis $\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4$ kleiner als eins sein. Eine optimale Eduktgaszusammensetzung könnte folglich so aussehen:

$$p(\text{CO}_2) \ll p(\text{H}_2) < p(\text{C}_2\text{H}_4) \quad (7.1)$$

Zusätzlich sollte die Verdünnung mit N_2 so gering wie möglich ausfallen, weil andernfalls die Raum-Zeit-Ausbeute (RZA) zurückgehen könnte. Die Reaktionstemperatur sollte an den jeweiligen Katalysatoren angepasst werden, generell aber in einem Bereich zwischen 473 K und 523 K, idealerweise bei 498 K, liegen. Weitere Möglichkeiten zur Steigerung der Propanolausbeute könnten höhere Drücke und längere Kontaktzeiten, insbesondere bei höheren Temperaturen, erzielen. Allerdings könnte auch die C_2H_4 -Hydrierung zum Ethan bei z.B. höheren Drücken beschleunigt werden. Daher ist es unabwendbar, die C_2H_4 -Hydrierung zum C_2H_6 durch das Katalysatordesign weiter zu unterdrücken.

7.4 Zusammenfassung

Die Optimierung der Versuchsparameter gibt Einblicke in die Wahl der Partialdrücke der Reaktanten und der Reaktionstemperatur in Hinblick auf eine Steigerung der Selektivität zu Propanol und der Unterdrückung der C_2H_4 -Hydrierung an Hand des Systems Cs-Au/ TiO_2 _r. Ein weiterer Parameter in der Optimierung ist der Cs-Gehalt in diesen Katalysatoren, da neben der Temperatur auch der Cs-Gehalt die Kinetik der einzelnen Reaktionsschritte beeinflusst. Die Reaktion läuft in einem breiten Temperaturfenster von 473 K bis 523 K ab. Optimal ist eine Temperatur von 498 K, da hier alle Cs-Au/ TiO_2 _r Katalysatoren, unabhängig vom Cs-Gehalt, hohe Propanolausbeuten zeigen. Bezüglich der Zusammensetzung des Eduktgasgemisches wird geschlussfolgert, dass Propanol am selektivsten produziert wird, wenn CO_2 im Unterschuss und C_2H_4 im Überschuss bezüglich H_2 vorliegen. Die optimierten Reaktionsbedingungen bezüglich Temperatur und Eduktgaszusammensetzung könnten wie folgt aussehen: 498 K und $\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4/\text{N}_2 = 1:2:4:1$ bei 2 MPa und 45 g min^{-1} . Der Einfluss der letzteren beiden Größen wurde nicht untersucht. Eine Änderung des Druckes oder der Kontaktzeit zu höheren Werten war technisch nicht möglich, könnte aber die Produktivität weiter steigern. Die Optimierung der Versuchsbedingungen zeigt aber auch, dass der einflussreichste Parameter für die Steigerung der Produktivität der Gehalt des Promoters bzw. die Dotierung mit Alkalimetallen an sich ist. Der Fokus für eine weitere Steigerung des katalytischen Leistungsvermögens müsste daher auf dem Katalysatordesign unter Verwendung der optimierten Reaktionsbedingungen liegen, d.h. neue Katalysatoren unter den angepassten Bedingungen testen.

8 Zusammenfassung

Die Ziele dieser Arbeit waren klar definiert und lassen sich kurz zusammenfassen zu:

- (1) Erforschung neuer Katalysatoren für die neuartige, direkte Propanolsynthese aus CO_2 mit C_2H_4 und H_2 ,
- (2) Erarbeitung erster Einblicke in den Reaktionsmechanismus und
- (3) Aufklärung der Struktur- und Wechselwirkung-Selektivitäts-Zusammenhänge.

Zur Veranschaulichung des Fortschrittes der Katalysatorentwicklung zeigt Abbildung 8-1 die Ausbeute an Propanol bezogen auf CO_2 sowie die C-basierte Selektivität (Gleichung (2.9)) zu Propanol am Beispiel des jeweils aktivsten und selektivsten Katalysators für das jeweilige System. Zu Beginn der Arbeit, in der Screening-Phase (I) wurden Co und Au als aktive Metalle in den geträgerten Katalysatoren für die Zielreaktion identifiziert. Co/SiO_2 und Au/TiO_2 weisen eine Aktivität für die Propanolsynthese auf, jedoch bei 473 K und nicht bei 523 K, bei welcher im Laufe der Arbeit insgesamt selektivere Ergebnisse gewonnen wurden. Daher gibt es für diese beiden Katalysatoren keine Werte in Abbildung 8-1.

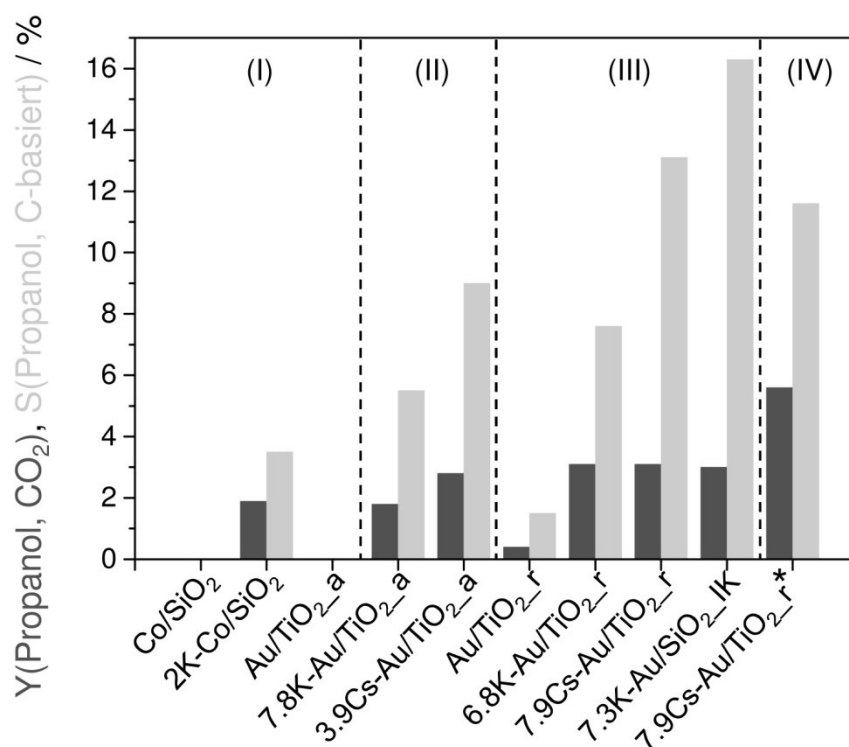


Abbildung 8-1 Ausbeute an Propanol bezogen auf CO_2 (dunkler Balken) sowie die C-basierte Selektivität zu Propanol (heller Balken) am jeweils aktivsten Katalysator der entwickelten Systeme im Verlauf der Arbeit ((I) Screening Phase, (II) Einführung eines Dopanten, (III) Variation des Trägers sowie (IV) der Reaktionsbedingungen). Reaktionsbedingungen: 523 K, 2 MPa, $\tau = 45 \text{ g min l}^{-1}$, $\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4/\text{N}_2 = 1:1:1:1$ (* $\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4/\text{N}_2 = 1:2:2:3$).

Die korrespondierenden Katalysatoren mit K als Dopant zeigen eine Aktivität für die Propanolsynthese aus CO_2 . An 2K-4Co/SiO₂ reicht die Ausbeute an Propanol an die für 7.8K-Au/TiO₂_a heran, andererseits ist die C-basierte Selektivität kleiner. Weiterhin entsteht an Co-basierten Katalysatoren eine Vielzahl von Nebenprodukten aus der FT-Synthese. In Phase II wurde neben K auch Cs als Promoter in Au/TiO₂_a getestet, wobei Cs der aktivere und selektivere Dopant für die Synthese von Propanol aus CO_2 ist. In Phase III wurden verschiedene Trägermaterialien (SiO₂ und TiO₂_r Rutil) in Alkalimetall-dotierten Au-haltigen Katalysatoren getestet. Dabei zeigt schon der undotierte Au/TiO₂_r eine Aktivität für die Propanolsynthese. Dies könnte auf die Anwesenheit der Au-Cluster (< 2 nm) zurückgeführt werden, welche den Hauptunterschied zwischen den TiO₂_a- und TiO₂_r-basierenden Katalysatoren ausmachen. Durch die Dotierung mit K bzw. Cs wird das Leistungsvermögen der Katalysatoren, insbesondere die C-basierte Selektivität, weiter gesteigert. Das bedeutet, dass die C₂H₄-Hydrierung stückweit unterdrückt wird. Dies gilt ebenso für SiO₂-basierende Katalysatoren, welche auf Grund der höheren Selektivität zu Propanol bezogen auf C₂H₄ das größte Potential für die zukünftige Katalysatorentwicklung zeigen. In der letzten Phase wurde in der Optimierung der Reaktionsbedingungen am Beispiel von 7.9Cs-Au/TiO₂_r die Ausbeute durch Variation der Temperatur und der Eduktgaszusammensetzung gesteigert, allerdings unter Rückgang der C-basierten Selektivität zu Propanol.

Ein weiteres Ziel der Arbeit bestand darin, den Reaktionsablauf und -mechanismus der Bildung von Propanol aus CO_2 , C₂H₄ und H₂ zu erforschen und die selektivitätsbestimmenden Eigenschaften der Katalysatoren auszumachen. Auf Grundlage verschiedener Charakterisierungsmethoden und *in situ* Experimenten wird behauptet, dass die Adsorption von CO_2 auf dem Träger, wobei die Stärke der Adsorption vom Alkalimetallanteil abhängt, und die Adsorption von C₂H₄ und H₂ auf den Au NP stattfinden. In unmittelbarer Nähe der Au NP wird adsorbiertes CO_2 durch auf den Au NP adsorbierte H-Spezies zu CO umgesetzt, welches desorbiert. Die Wechselwirkung von C₂H₄ und H₂ werden ebenfalls durch die Anwesenheit des Promoters beeinflusst. In der C₂H₄-Aktivierung entsteht mit einer adsorbierten H-Spezies die Ethyl-Au-Spezies, in welcher die Insertion des CO stattfinden könnte. Diese Insertion wird durch die Anwesenheit des Promoters auf den Au NP beschleunigt, da das Vorhandensein von z.B. Cs₂O eine partielle Ladung am Au stabilisiert ($\text{Au}^{\delta+}$). Die daraus resultierende adsorbierte Propanalspezies konnte in FTIR-Untersuchungen unter nachgestellten Versuchsbedingungen nachgewiesen werden. Letzter Schritt, welcher sehr schnell abläuft, ist die Hydrierung des Propanals am Au NP zum Propanol. Die C₂H₄-Hydrierung erfolgt durch die Desorption der Ethyl-Au-Spezies durch Reaktion mit einer adsorbierten H-Spezies.

9 Ausblick

Diese Arbeit zeigt, dass an Alkalimetall-dotierten Au-haltigen Katalysatoren Propanol aus CO_2 mit C_2H_4 und H_2 selektiv bezüglich CO_2 hergestellt werden kann. Jedoch verbleibt eine Herausforderung: die unerwünschte Nebenreaktion von C_2H_4 mit H_2 zum C_2H_6 weiter zu unterdrücken.

Bezüglich des Katalysatordesigns könnten weitere Silizium-basierte Trägermaterialien Verwendung in Au-haltigen Katalysatoren finden, da diese eine geringere Tendenz zur Hydrierung von C_2H_4 zum C_2H_6 zeigen. Zu diesen Trägermaterialien könnten z.B. mesopore Materialien mit einer definierten Porenstruktur gehören (z.B. MCM41). Auch Mischoxide aus Si und Ti oder Al wären eine denkbare Möglichkeit, da an diesen Trägermaterialien die Oberflächenacidität durch z.B. das Verhältnis Si/Ti eingestellt werden könnte.

Aus reaktionstechnischer Sicht wäre eine Kopplung der Propanolsynthese aus CO_2 mit der oxidativen Dehydrierung von C_2H_6 mit CO_2 [181] oder der Dehydratisierung von Bioethanol [27] denkbar. C_2H_6 oder Bioethanol sind kostengünstigere Alternativen zum C_2H_4 und könnten diesen als Reaktanten durch *in situ* Freisetzung ersetzen. Diese Reaktionssequenzen müssten in zwei sequentiell geschalteten Reaktoren ablaufen da z.B. die C_2H_6 -Dehydrierung aus thermodynamischen Gründen höhere Temperaturen ($> 600 \text{ K}$) benötigen würde. Im ersten Reaktor könnte C_2H_6 zum C_2H_4 dehydriert und CO_2 mit dem entstandenen H_2 zum CO reduziert werden. Durch den Zusatz von CO_2 im ersten Reaktor kann ein Desaktivieren des Katalysators für die C_2H_6 -Dehydrierung verhindert werden [181]. Das Gemisch aus dem ersten Reaktor würde für die Synthese von Propanol über einen Au-haltigen Katalysator im zweiten sequentiellen Reaktor geleitet werden. Problematisch könnten die unterschiedlichen Druckpräferenzen der beiden Reaktionen (0.1 MPa vs. 2 MPa) sowie der große Anteil an H_2O und CO sein, welche im ersten Reaktor entstehen würden. Diese könnten zu einer Desaktivierung des Au-haltigen Katalysators führen. Alternativ könnte der erste Reaktor mit einem RWGS-aktiven Katalysator befüllt werden, wodurch der Partialdruck von CO im zweiten Reaktor steigen würde und damit die C_2H_4 -Hydrierung unterdrückt werden könnte.

Des Weiteren könnten die in dieser Arbeit vorgestellten Katalysatoren für die Synthese von 1-Butanol aus CO_2 mit C_3H_6 und H_2 getestet werden. Auch wäre eine Testung der präparierten und charakterisierten Katalysatoren für die direkte Hydroformylierung von C_2H_4 denkbar. Die Au-haltigen Katalysatoren könnten eine Alternative für die in der Industrie eingesetzten homogenen Katalysatoren sein und somit die Vorzüge eines heterogenen Katalysators auf die Hydroformylierung übertragen.

10 Literatur

- [1] C. Federsel, R. Jackstell, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49 (2010) 6254-6257.
- [2] M. He, Y. Sun, B. Han, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 52 (2013) 9620-9633.
- [3] J.T. Kiehl, K.E. Trenberth, *Bull. Am. Meteorol. Soc.*, 78 (1997) 197-208.
- [4] J. Raven, *Ocean acidification due to increasing atmospheric carbon dioxide*, The Royal Society Policy Document 12/05, **Juni 2005**.
- [5] A.G. Carroll, R. Przeslawski, L.C. Radke, J.R. Black, K. Picard, J.W. Moreau, R.R. Haese, S. Nichol, *Cont. Shelf Res.*, 83 (2014) 116-128.
- [6] J. Koornneef, A. Ramírez, W. Turkenburg, A. Faaij, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 38 (2012) 62-86.
- [7] D.M. D'Alessandro, B. Smit, J.R. Long, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49 (2010) 6058-6082.
- [8] K. Kyaw, T. Shibata, F. Watanabe, H. Matsuda, M. Hasatani, *Energy Convers. Manage.*, 38 (1997) 1025-1033.
- [9] G. Centi, S. Perathoner, *Catal. Today*, 148 (2009) 191-205.
- [10] E.V. Kondratenko, G. Mul, J. Baltrusaitis, G.O. Larrazábal, J. Pérez-Ramírez, *Energy Environ. Sci.*, 6 (2013) 3112-3135.
- [11] W. Wang, S. Wang, X. Ma, J. Gong, *Chem. Soc. Rev.*, 40 (2011) 3703-3727.
- [12] T. Inui, T. Yamamoto, M. Inoue, H. Hara, T. Takeguchi, J.-B. Kim, *Appl. Catal. A*, 186 (1999) 395-406.
- [13] X. Ni, Y. Tan, Y. Han, N. Tsubaki, *Catal. Commun.*, 8 (2007) 1711-1714.
- [14] S. Wang, D. Mao, X. Guo, G. Wu, G. Lu, *Catal. Commun.*, 10 (2009) 1367-1370.
- [15] F. Hutschka, A. Dedieu, M. Eichberger, R. Fornika, W. Leitner, *J. Am. Chem. Soc.*, 119 (1997) 4432-4443.
- [16] O.-S. Joo, K.-D. Jung, I. Moon, A.Y. Rozovskii, G.I. Lin, S.-H. Han, S.-J. Uhm, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38 (1999) 1808-1812.
- [17] K.P. Brooks, J. Hu, H. Zhu, R.J. Kee, *Chem. Eng. Sci.*, 62 (2007) 1161-1170.

-
- [18] R.W. Dorner, D.R. Hardy, F.W. Williams, H.D. Willauer, *Catal. Commun.*, 15 (2011) 88-92.
- [19] H. Sakurai, M. Haruta, *Catal. Today*, 29 (1996) 361-365.
- [20] J. Ma, N. Sun, X. Zhang, N. Zhao, F. Xiao, W. Wei, Y. Sun, *Catal. Today*, 148 (2009) 221-231.
- [21] G.A. Olah, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 52 (2013) 104-107.
- [22] W. Wei, G. Jinlong, *Front. Chem. Sci. Eng.*, 5 (2011) 2-10.
- [23] M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, H. Hofmann, U. Onken, A. Renken, *Technische Chemie*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2006.
- [24] M. Ni, M.K.H. Leung, D.Y.C. Leung, K. Sumathy, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 11 (2007) 401-425.
- [25] D.B. Levin, L. Pitt, M. Love, *Int. J. Hydrogen Energy*, 29 (2004) 173-185.
- [26] O. Khaselev, J.A. Turner, *Science*, 280 (1998) 425-427.
- [27] I. Takahara, M. Saito, M. Inaba, K. Murata, *Catal. Lett.*, 105 (2005) 249-252.
- [28] S.P. Pyl, C.M. Schietekat, M.-F. Reyniers, R. Abhari, G.B. Marin, K.M. Van Geem, *Chem. Eng. J.*, 176-177 (2011) 178-187.
- [29] Y. Sun, J. Cheng, *Bioresour. Technol.*, 83 (2002) 1-11.
- [30] C.E. Wyman, *Annu. Rev. Energy*, 24 (1999) 189-226.
- [31] T.G. Ostapowicz, M. Schmitz, M. Krystof, J. Klankermayer, W. Leitner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 52 (2013) 12119-12123.
- [32] K.-i. Tominaga, *Catal. Today*, 115 (2006) 70-72.
- [33] K.-i. Tominaga, Y. Sasaki, *Catal. Commun.*, 1 (2000) 1-3.
- [34] S.-i. Fujita, S. Okamura, Y. Akiyama, M. Arai, *Int. J. Mol. Sci.*, 8 (2007) 749-759.
- [35] M.-L. Kontkanen, L. Oresmaa, M.A. Moreno, J. Jänis, E. Laurila, M. Haukka, *Appl. Catal. A*, 365 (2009) 130-134.
- [36] Y.-K. Park, K.-C. Park, S.-K. Ihm, *Catal. Today*, 44 (1998) 165-173.

-
- [37] Xu, J.A. Moulijn, *Energy Fuels*, 10 (1996) 305-325.
- [38] Y. Liu, D. Liu, *Int. J. Hydrogen Energy*, 24 (1999) 351-354.
- [39] F. Stone, D. Waller, *Top. Catal.*, 22 (2003) 305-318.
- [40] C.-S. Chen, W.-H. Cheng, S.-S. Lin, *Appl. Catal. A*, 238 (2003) 55-67.
- [41] C.-S. Chen, W.-H. Cheng, S.-S. Lin, *Appl. Catal. A*, 257 (2004) 97-106.
- [42] C.-S. Chen, W.-H. Cheng, S.-S. Lin, *Chem. Commun.*, (2001) 1770-1771.
- [43] K. Kitamura Bando, K. Soga, K. Kunimori, H. Arakawa, *Appl. Catal. A*, 175 (1998) 67-81.
- [44] H. Evin, G. Jacobs, J. Ruiz-Martinez, G. Thomas, B. Davis, *Catal. Lett.*, 120 (2008) 166-178.
- [45] H. Sakurai, A. Ueda, T. Kobayashi, M. Haruta, *Chem. Commun.*, (1997) 271-272.
- [46] R. Burch, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8 (2006) 5483-5500.
- [47] H. Sakurai, M. Haruta, *Appl. Catal. A*, 127 (1995) 93-105.
- [48] Q. Fu, S. Kudriavtseva, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Chem. Eng. J.*, 93 (2003) 41-53.
- [49] S. Ricote, G. Jacobs, M. Milling, Y. Ji, P.M. Patterson, B.H. Davis, *Appl. Catal. A*, 303 (2006) 35-47.
- [50] G. Jacobs, S. Ricote, B.H. Davis, *Appl. Catal. A*, 302 (2006) 14-21.
- [51] S. Hilaire, X. Wang, T. Luo, R.J. Gorte, J. Wagner, *Appl. Catal. A*, 215 (2001) 271-278.
- [52] D. Tibiletti, A. Goguet, F.C. Meunier, J.P. Breen, R. Burch, *Chem. Commun.*, (2004) 1636-1637.
- [53] M. Gnanamani, G. Jacobs, W. Shafer, D. Sparks, S. Hopps, G. Thomas, B. Davis, *Top. Catal.*, 57 (2014) 612-618.
- [54] M. Beller, B. Cornils, C.D. Frohning, C.W. Kohlpaintner, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 104 (1995) 17-85.
- [55] F.P. Pruchnik, *Organometallic Chemistry of the Transition Elements*, Plenum Press, New York, 1990.

-
- [56] B. Cornils, W.A. Herrmann, M. Rasch, *Angew. Chem.*, 106 (1994) 2219-2238.
- [57] V.I. Zapirtan, B.L. Mojet, J.G. van Ommen, J. Spitzer, L. Lefferts, *Catal. Lett.*, 101 (2005) 43-47.
- [58] N. Navidi, J.W. Thybaut, G.B. Marin, *Appl. Catal. A*, 469 (2014) 357-366.
- [59] T.A. Kainulainen, M.K. Niemelä, A.O.I. Krause, *Catal. Lett.*, 53 (1998) 97-101.
- [60] D.G. Hanna, S. Shylesh, S. Werner, A.T. Bell, *J. Catal.*, 292 (2012) 166-172.
- [61] T. Kim, F. Celik, D. Hanna, S. Shylesh, S. Werner, A. Bell, *Top. Catal.*, 54 (2011) 299-307.
- [62] T. Hanaoka, H. Arakawa, T. Matsuzaki, Y. Sugi, K. Kanno, Y. Abe, *Catal. Today*, 58 (2000) 271-280.
- [63] L. Huang, Y. Xu, W. Guo, A. Liu, D. Li, X. Guo, *Catal. Lett.*, 32 (1995) 61-81.
- [64] R.L. Puurunen, T.A. Zeelie, A.O.I. Krause, *Catal. Lett.*, 83 (2002) 27-32.
- [65] N. Sivasankar, H. Frei, *J. Phys. Chem. C*, 115 (2011) 7545-7553.
- [66] X. Liu, B. Hu, K. Fujimoto, M. Haruta, M. Tokunaga, *Appl. Catal. B*, 92 (2009) 411-421.
- [67] A.J. Papa, "Propanal", *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1993.
- [68] G.M.R. van Druten, V. Ponc, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 68 (1999) 15-23.
- [69] R. Zheng, M.P. Humbert, Y. Zhu, J.G. Chen, *Catal. Sci. Technol.*, 1 (2011) 638-643.
- [70] G.M.R. van Druten, L. Aksu, V. Ponc, *Appl. Catal. A*, 149 (1997) 181-187.
- [71] G.M.R. van Druten, V. Ponc, *Appl. Catal. A*, 191 (2000) 153-162.
- [72] T. Mitsudome, K. Kaneda, *Green Chem.*, 15 (2013) 2636-2654.
- [73] J. E. Bailie, G. J. Hutchings, *Chem. Commun.*, (1999) 2151-2152.
- [74] C. Milone, M.L. Tropeano, G. Gulino, G. Neri, R. Ingoglia, S. Galvagno, *Chem. Commun.*, (2002) 868-869.
- [75] F. Solymosi, A. Erdöhelyi, T. Bánsági, *J. Catal.*, 68 (1981) 371-382.

-
- [76] G. Du, S. Lim, Y. Yang, C. Wang, L. Pfefferle, G.L. Haller, *J. Catal.*, 249 (2007) 370-379.
- [77] M. Yamasaki, H. Habazaki, K. Asami, K. Izumiya, K. Hashimoto, *Catal. Commun.*, 7 (2006) 24-28.
- [78] F.-W. Chang, M.-T. Tsay, S.-P. Liang, *Appl. Catal. A*, 209 (2001) 217-227.
- [79] G.D. Weatherbee, C.H. Bartholomew, *J. Catal.*, 68 (1981) 67-76.
- [80] T. Abe, M. Tanizawa, K. Watanabe, A. Taguchi, *Energy Environ. Sci.*, 2 (2009) 315-321.
- [81] Z. Kowalczyk, K. Stolecki, W. Raróg-Pilecka, E. Miśkiewicz, E. Wilczkowska, Z. Karpiński, *Appl. Catal. A*, 342 (2008) 35-39.
- [82] M. Kuśmierz, *Catal. Today*, 137 (2008) 429-432.
- [83] S.G. Jadhav, P.D. Vaidya, B.M. Bhanage, J.B. Joshi, *Chem. Eng. Res. Des.*, 92 (2014) 2557-2567.
- [84] B.J. Liaw, Y.Z. Chen, *Appl. Catal. A*, 206 (2001) 245-256.
- [85] F. Arena, K. Barbera, G. Italiano, G. Bonura, L. Spadaro, F. Frusteri, *J. Catal.*, 249 (2007) 185-194.
- [86] M. Saito, K. Murata, *Catal. Surv. Asia*, 8 (2004) 285-294.
- [87] X.-M. Liu, G.Q. Lu, Z.-F. Yan, J. Beltramini, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42 (2003) 6518-6530.
- [88] R.W. Dorner, D.R. Hardy, F.W. Williams, B.H. Davis, H.D. Willauer, *Energy Fuels*, 23 (2009) 4190-4195.
- [89] Y. Zhang, G. Jacobs, D.E. Sparks, M.E. Dry, B.H. Davis, *Catal. Today*, 71 (2002) 411-418.
- [90] R.W. Dorner, D.R. Hardy, F.W. Williams, H.D. Willauer, *Energy Environ. Sci.*, 3 (2010) 884-890.
- [91] T. Herranz, S. Rojas, F.J. Pérez-Alonso, M. Ojeda, P. Terreros, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. A*, 311 (2006) 66-75.
- [92] W. Ning, N. Koizumi, M. Yamada, *Energy Fuels*, 23 (2009) 4696-4700.

-
- [93] F.J. Pérez-Alonso, M. Ojeda, T. Herranz, S. Rojas, J.M. González-Carballo, P. Terreros, J.L.G. Fierro, *Catal. Commun.*, 9 (2008) 1945-1948.
- [94] T. Riedel, M. Claeys, H. Schulz, G. Schaub, S.-S. Nam, K.-W. Jun, M.-J. Choi, G. Kishan, K.-W. Lee, *Appl. Catal. A*, 186 (1999) 201-213.
- [95] T. Riedel, G. Schaub, K.-W. Jun, K.-W. Lee, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40 (2001) 1355-1363.
- [96] M. Niemelä, M. Nokkosmäki, *Catal. Today*, 100 (2005) 269-274.
- [97] R.W. Dorner, D.R. Hardy, F.W. Williams, H.D. Willauer, *Appl. Catal. A*, 373 (2010) 112-121.
- [98] G.C. Bond, D.A. Dowden, N. Mackenzie, *Trans. Faraday Soc.*, 54 (1958) 1537-1546.
- [99] G.C. Bond, R.S. Mann, *J. Chem. Soc.*, (1959) 3566-3573.
- [100] F. Studt, F. Abild-Pedersen, T. Bligaard, R.Z. Sørensen, C.H. Christensen, J.K. Nørskov, *Science*, 320 (2008) 1320-1322.
- [101] W.-J. Kim, S.H. Moon, *Catal. Today*, 185 (2012) 2-16.
- [102] Y.H. Park, G.L. Price, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1991) 1188-1189.
- [103] Y.H. Park, G.L. Price, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31 (1992) 469-474.
- [104] H. Zea, K. Lester, A.K. Datye, E. Rightor, R. Gulotty, W. Waterman, M. Smith, *Appl. Catal. A*, 282 (2005) 237-245.
- [105] H. Zimmermann, R. Walzl, "Ethylene", *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
- [106] J. Jia, K. Haraki, J.N. Kondo, K. Domen, K. Tamaru, *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 11153-11156.
- [107] Y. Azizi, C. Petit, V. Pitchon, *J. Catal.*, 256 (2008) 338-344.
- [108] P. Chen, K.Y. Kung, Y.R. Shen, G.A. Somorjai, *Surf. Sci.*, 494 (2001) 289-297.
- [109] P. Chen, S. Westerberg, K.Y. Kung, J. Zhu, J. Grunes, G.A. Somorjai, *Appl. Catal. A*, 229 (2002) 147-154.
- [110] A.M. Contreras, J. Grunes, X.M. Yan, A. Liddle, G.A. Somorjai, *Top. Catal.*, 39 (2006) 123-129.

- [111] R.M. Rioux, R. Komor, H. Song, J.D. Hoefelmeyer, M. Grass, K. Niesz, P. Yang, G.A. Somorjai, *J. Catal.*, 254 (**2008**) 1-11.
- [112] I. Horiuti, M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.*, 30 (**1934**) 1164-1172.
- [113] P.S. Cremer, G.A. Somorjai, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 91 (**1995**) 3671-3677.
- [114] F. Zaera, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15 (**2013**) 11988-12003.
- [115] A. Tilekaratne, J.P. Simonovis, M.F. López Fagúndez, M. Ebrahimi, F. Zaera, *ACS Catal.*, 2 (**2012**) 2259-2268.
- [116] F.T.T. Ng, D.C. Creaser, *Appl. Catal. A*, 119 (**1994**) 327-339.
- [117] A.J. Papa, "Propanols", *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **1993**.
- [118] H. Bahrmann, H. Bach, G.D. Frey, "Oxo Synthesis", *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2000**.
- [119] D.R. Bryant, E. Billig, *Hydroformylation process*, US 4277627, **1981**.
- [120] J. Falbe, E.G. Hancock, *Propylene and its Derivates*, J. Wiley & Sons, New York, **1973**, p. 333.
- [121] J.E. Logsdon, R.A. Loke, J.S. Merriam, R.W. Voight, *Catalyst selectivity*, US 4762817, **1988**.
- [122] J.E. Logsdon, R.A. Loke, J.S. Merriam, R.W. Voight, *Vapor phase catalytic hydrogenation to alcohol*, US 4876402, **1989**.
- [123] Biofuel.org.uk, <http://biofuel.org.uk/bioalcohols.html>, **2010**, 19.01.2016, 13:23.
- [124] M.J. Antal, M. Carlsson, X. Xu, D.G.M. Anderson, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37 (**1998**) 3820-3829.
- [125] P. Kostestkyy, J. Yu, R.J. Gorte, G. Mpourmpakis, *Catal. Sci. Technol.*, 4 (**2014**) 3861-3869.
- [126] M. Stöcker, *Microporous Mesoporous Mater.*, 29 (**1999**) 3-48.
- [127] J.F. Haw, W. Song, D.M. Marcus, J.B. Nicholas, *Acc. Chem. Res.*, 36 (**2003**) 317-326.
- [128] U. Olsbye, S. Svelle, M. Bjørgen, P. Beato, T.V.W. Janssens, F. Joensen, S. Bordiga, K.P. Lillerud, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51 (**2012**) 5810-5831.

- [129] J. Lefevre, S. Mullens, V. Meynen, J. Van Noyen, *Chem. Pap.*, 68 (2014) 1143-1153.
- [130] R.L. Augustine, "Incipient Wetness", *Heterogeneous catalysis for the synthetic chemist*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1996, pp. 287-290.
- [131] J.A. Cusumano, *Nature*, 247 (1974) 456.
- [132] N.D. Tran, M. Besson, C. Descorme, *New J. Chem.*, 35 (2011) 2095-2104.
- [133] D.A.H. Cunningham, W. Vogel, H. Kageyama, S. Tsubota, M. Haruta, *J. Catal.*, 177 (1998) 1-10.
- [134] X. Bokhimi, R. Zanella, A. Morales, *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 15210-15216.
- [135] F. Somodi, I. Borbáth, M. Hegedűs, A. Tompos, I.E. Sajó, Á. Szegedi, S. Rojas, J.L.G. Fierro, J.L. Margitfalvi, *Appl. Catal. A*, 347 (2008) 216-222.
- [136] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309-319.
- [137] T.J. Collins, *BioTechniques*, 43 (2007) S25-S30.
- [138] P. Scherrer, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*, 26 (1918) 98-100.
- [139] O. Ovsitser, M. Cherian, A. Brückner, E.V. Kondratenko, *J. Catal.*, 265 (2009) 8-18.
- [140] J.T. Gleaves, J.R. Ebner, T.C. Kuechler, *Catal. Rev.*, 30 (1988) 49-116.
- [141] J.T. Gleaves, G.S. Yablonskii, P. Phanawadee, Y. Schuurman, *Appl. Catal. A*, 160 (1997) 55-88.
- [142] J. Pérez-Ramírez, E.V. Kondratenko, *Catal. Today*, 121 (2007) 160-169.
- [143] G.S. Yablonsky, M. Olea, G.B. Marin, *J. Catal.*, 216 (2003) 120-134.
- [144] W.A. Dietz, *J. Gas Chromatogr.*, 5 (1967) 68-71.
- [145] M. Albrecht, *Die Umsetzung von Kohlenstoffdioxid mit Alkanen und Alkenen*, Universität Rostock, Rostock, 2012.
- [146] M. Guerrero, N. T. Than Chau, S. Noel, A. Denicourt-Nowicki, F. Hapiot, A. Roucoux, E. Monflier, K. Philippot, *Curr. Org. Chem.*, 17 (2013) 364-399.
- [147] E.V. Kondratenko, S.J. Ahlers, D. Linke, *Chem. Ing. Tech.*, 86 (2014) 1527-1528.

- [148] L. Xu, Q. Wang, D. Liang, X. Wang, L. Lin, W. Cui, Y. Xu, *Appl. Catal. A*, 173 (1998) 19-25.
- [149] H. Berndt, I. Pitsch, S. Evert, K. Struve, M.M. Pohl, J. Radnik, A. Martin, *Appl. Catal. A*, 244 (2003) 169-179.
- [150] G. Wang, H. Lian, W. Zhang, D. Jiang, T. Wu, *Kinet. Catal.*, 43 (2002) 433-442.
- [151] W. Yan, B. Chen, S.M. Mahurin, V. Schwartz, D.R. Mullins, A.R. Lupini, S.J. Pennycook, S. Dai, S.H. Overbury, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 10676-10685.
- [152] S.J. Ahlers, U. Bentrup, D. Linke, E.V. Kondratenko, *ChemSusChem*, 7 (2014) 2631-2639.
- [153] S. Tsubota, M. Haruta, T. Kobayashi, A. Ueda, Y. Nakahara, "Preparation of Highly Dispersed Gold on Titanium and Magnesium Oxide", in: P.A.J.P.G. G. Poncelet, B. Delmon (Eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 1991, pp. 695-704.
- [154] R. Zanella, S. Giorgio, C.R. Henry, C. Louis, *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) 7634-7642.
- [155] S.J. Ahlers, M.-M. Pohl, J. Radnik, D. Linke, E.V. Kondratenko, *Appl. Catal. B*, 176-177 (2015) 570-577.
- [156] Y. Yang, H.-W. Xiang, Y.-Y. Xu, L. Bai, Y.-W. Li, *Appl. Catal. A*, 266 (2004) 181-194.
- [157] M. Claeys, E. van Steen, "Chapter 8 - Basic studies", in: S. André, D. Mark (Eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 2004, pp. 601-680.
- [158] H. Schulz, G. Schaub, M. Claeys, T. Riedel, *Appl. Catal. A*, 186 (1999) 215-227.
- [159] N. Iwasa, S. Arai, M. Arai, *Catal. Commun.*, 7 (2006) 839-842.
- [160] J.M. Campos-Martín, J.L.G. Fierro, A. Guerrero-Ruiz, R.G. Herman, K. Klier, *J. Catal.*, 163 (1996) 418-428.
- [161] Y.V. Larichev, D.A. Shlyapin, P.G. Tsyrl'nikov, V.I. Bukhtiyarov, *Catal. Lett.*, 120 (2008) 204-209.
- [162] E.J. Doskocil, G.M. Mueller, *J. Catal.*, 234 (2005) 143-150.
- [163] Y.V. Larichev, *J. Phys. Chem. C*, 115 (2011) 631-635.
- [164] Y.V. Larichev, B.L. Moroz, E.M. Moroz, V.I. Zaikovskii, S.M. Yunusov, E.S. Kalyuzhnaya, V.B. Shur, V.I. Bukhtiyarov, *Kinet. Catal.*, 46 (2005) 891-899.

-
- [165] T. Kako, N. Umezawa, K. Xie, J. Ye, *J. Mater. Sci.*, 48 (2013) 108-114.
- [166] W. Haiss, N.T.K. Thanh, J. Aveyard, D.G. Fernig, *Anal. Chem.*, 79 (2007) 4215-4221.
- [167] E. Bus, J.A. van Bokhoven, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9 (2007) 2894-2902.
- [168] F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, D. Andreeva, T. Tabakova, *J. Catal.*, 188 (1999) 176-185.
- [169] Q. Fu, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Science*, 301 (2003) 935-938.
- [170] Q. Fu, W. Deng, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Appl. Catal. B*, 56 (2005) 57-68.
- [171] P. Kast, G. Kučerová, R.J. Behm, *Catal. Today*, 244 (2015) 146-160.
- [172] S.D. Lin, M. Bollinger, M.A. Vannice, *Catal. Lett.*, 17 (1993) 245-262.
- [173] P.A. Sermon, G.C. Bond, P.B. Wells, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 75 (1979) 385-394.
- [174] C.R. Henry, *Surf. Sci. Rep.*, 31 (1998) 235-325.
- [175] M. Haruta, M. Daté, *Appl. Catal. A*, 222 (2001) 427-437.
- [176] S.J. Ahlers, R. Kraehnert, C. Kreyenschulte, M.-M. Pohl, D. Linke, E.V. Kondratenko, *Catal. Today*, 258 (2015) 684-690.
- [177] S.J. Ahlers, M.M. Pohl, M. Holena, D. Linke, E.V. Kondratenko, *Catal. Sci. Technol.*, (2016) DOI: 10.1039/C1035CY01425E.
- [178] Y. Denkwitz, Z. Zhao, U. Hörmann, U. Kaiser, V. Plzak, R.J. Behm, *J. Catal.*, 251 (2007) 363-373.
- [179] L. Wang, S. Zhang, Y. Liu, *J. Rare Earths*, 26 (2008) 66-70.
- [180] R.D. Cortright, S.A. Goddard, J.E. Rekoske, J.A. Dumesic, *J. Catal.*, 127 (1991) 342-353.
- [181] C.A. Gärtner, A.C. van Veen, J.A. Lercher, *ChemCatChem*, 5 (2013) 3196-3217.

11 Abkürzungsverzeichnis

A	Absorbanz	MTP	<i>Methanol-to-Propylene</i>
ABF	<i>annular bright field</i>	N	Pulsgröße / Atome bzw. Molekül
AMU	<i>atomic mass unit</i>	NP	Nanopartikel
a.u.	atomic units	p(i)	Partialdruck der Komponente <i>i</i> / MPa
B	Halbwertsbreite	P	Druck / MPa
BET	Brunauer-Emmett-Teller	P ⁰	Referenzdruck / MPa
BSE	<i>backscattered electrons</i>	R	Reflektion
CCD	<i>charge-coupled device</i>	REM	Rasterelektronenmikroskopie
d	Durchmesser / m	RT	Raumtemperatur
D	Diffusionskoeffizient / m ² s ⁻¹	RZA	Raum-Zeit-Ausbeute / g(Produkt) h ⁻¹ g(Kat.) ⁻¹
DP	<i>deposition-precipitation</i>	STEM	<i>scanning transmission electron microscope</i>
EDA	Energiedispersive Röntgenanalyse	RWGS	Reverse Wassergas-Shift
f	Dimensionsloser Strom / -	S	Oberfläche / m ² g ⁻¹
F	Massenfluss / ml min ⁻¹	S(<i>k,i</i>)	Selektivität zu Komponente <i>k</i> bezogen auf Komponente <i>i</i>
fcc	<i>face-centered cubic</i>	SE	Sekundärelektronen
FID	Flammenionisierungsdetektor	SPR	<i>surface plasmon resonance</i>
F(R)	Kubelka-Munk-Funktion	t	Zeit / s
FT	Fischer-Tropsch	T	Temperatur / K
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot	T _{kalz}	Kalzinierungstemperatur / K
Δ _r G	Freie Reaktionsenthalpie / kJ mol ⁻¹	TAP	<i>temporal analysis of products</i>
GC	Gaschromatographie	TOS	<i>time-on-stream</i> / h
Δ _r H	Standardbildungsenthalpie / kJ mol ⁻¹	TPR	Temperatur programmierte Reduktion
HAADF	<i>high-angle annular dark field</i>	UV-vis	Ultraviolettes / sichtbares Licht
HS	Harnstoff	WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
<i>i</i>	Reaktant	X(<i>i</i>)	Umsatz an Komponente <i>i</i>
i.D.	Innerer Durchmesser / mm	XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
ICDD	<i>International Centre of Diffraction Data</i>	XRD	Röntgendiffraktometrie
ICP-OES	<i>inductively coupled plasma optical emission spectrometry</i>	Y(<i>k,i</i>)	Ausbeute an Komponente <i>k</i> bezogen auf Komponente <i>i</i>
IK	Intermediäre Kalzinierung	λ	Wellenlänge / nm
IWI	<i>incipient wetness impregnation</i>	τ	Kontaktzeit / g min l ⁻¹
<i>k</i>	Produkt	τ*	Dimensionslose Zeit / -
K	Scherrer-Formfaktor	θ	Bragg-Winkel / °
L	Reaktorlänge / m		
MC	Magnesiumcitrat		
MTO	<i>Methanol-to-Olefins</i>		

Appendix

A-1 Verwendete Chemikalien für Synthesen und Experimente

Tabelle A-1 Verwendete Chemikalien inklusive deren Reinheit und Lieferant.

Name	Reinheit	Lieferant
AgNO ₃	≥ 99.0 %	Fluka
Al ₂ O ₃	-	Evonik Degussa
Ar 5.0	99.999 %	Air Liquide
BaSO ₄	99.998 %	Sigma Aldrich
C ₂ H ₄ 3.0	99.9 %	Linde
C ₂ H ₅ CHO (Propanal)	97 %	Sigma Aldrich
CO ₂ 4.5	99.995 %	Air Liquide
CeO ₂	99.9 %	Alfa
Co ₃ O ₄	-	Sigma Aldrich
Co(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	≥ 99.0 %	Merck
CsNO ₃	99.9 %	chemPUR
Cu(NO ₃) ₂ · 3 H ₂ O	p.a.	Acros Organics
D ₂ 2.7	99.7 %	Messer Griesheim
H ₂ 5.0	99.999 %	Air Liquide
HAuCl ₄ · x H ₂ O (41.12 % g/g Au)	-	chemPUR
He 5.0	99.999 %	Air Liquide
KNO ₃	> 99 %	Merck
Mg ₃ (C ₆ H ₅ O ₇) ₂ · 9 H ₂ O	≥ 95 %	Fluka
N ₂ 5.0	99.999 %	Air Liquide
Ne 5.0	99.999 %	Linde
(NH ₂) ₂ CO (Harnstoff)	99 %	Roth
NH ₃ -Lsg. (25 % g/g NH ₃)	-	Roth
O ₂ 4.5	99.995 %	Air Liquide
SiC	-	ESK-SIC
SiO ₂ (Davisil)	-	Sigma Aldrich
TiO ₂ _a (Anatas)	-	BASF
TiO ₂ _r (Rutil)	-	Sachtleben
ZnO	-	Degussa

Tabelle A-2 Verwendete Trägermaterialien sowie deren Wasseraufnahme für die IWI und S_{BET} .

Trägermaterial	Wasseraufnahme [ml g^{-1}]	S_{BET} [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]
Al_2O_3	0.7	95.7
CeO_2	0.4	6.0
Co_3O_4	-	50.8
Fe_2O_3	0.4	18.2
SiO_2	1.9	315
TiO_2_{a} (Anatas)	0.85	58
TiO_2_{r} (Rutil)	1.1	159
ZnO	0.6	-

A-2 Einstellungen und Analyseprotokoll für den Gaschromatographen Varian-3800

Tabelle A-3 Einstellungen für den Gaschromatographen Varian-3800.

WLD		FID	
Variable	Wert	Variable	Wert
Injektor	1177 Split/Splitless		1177 Split/Splitless
Temperatur	473 K	Temperatur	473 K
Split Ratio	5	Split Ratio	20, nach 0.3 min auf 1
Druck			
Startdruck	450 kPa für 2.20 min auf 350 kPa in 0.10 min mit 150 kPa min ⁻¹	Startdruck	450 kPa für 0.80 min
Detektoren			
Temperatur	453 K	Temperatur	523 K
Zeitkonstante	Fast	Zeitkonstante	Fast
Trärgas	He		
Filamenttemperatur	503 K		
Range	0.05	Range	12
Autozero	Ja	Autozero	Ja
Polarität	Positiv		
He makeup-Fluss	22 ml min ⁻¹	He makeup-Fluss	5 ml min ⁻¹
He-Referenzfluss	30 ml min ⁻¹	H ₂ -Fluss	10 ml min ⁻¹
		Luftfluss	300 ml min ⁻¹

Tabelle A-4 Ofenprogramm mit einer Gesamtdauer von 8.72 min und einer Stabilisierungszeit von 0.02 min.

Aufheizrampe [K min ⁻¹]	Temperatur [K]	Zeit [min]
Start	323	0.70
40	403	0.00
80	463	3.10
60	333	0.00

A-3 Weitere katalytische Daten zu K-4Co/SiO₂ bei 473 K

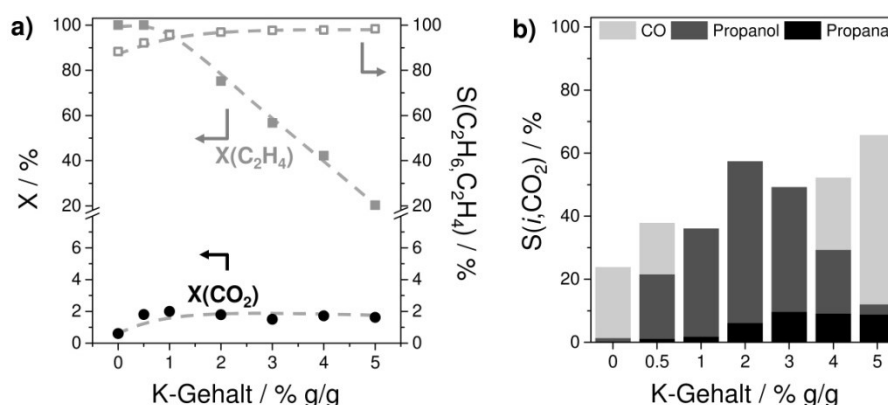


Abbildung A-1 a) Umsatz an CO_2 (\bullet) und C_2H_4 (\blacksquare) sowie dessen Selektivität zu Ethan (\square) und b) Selektivität zu CO , Propanol und Propanal auf der Basis von CO_2 als Funktion des K-Gehalts in K-4Co/SiO₂. Reaktionsbedingungen: $T = 473 \text{ K}$, 2 MPa , $\tau = 45 \text{ g min l}^{-1}$, $\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4/\text{N}_2 = 1:1:1:1$.

A-4 TPR- und XRD-Untersuchungen an K-Co/SiO₂ Katalysatoren

Temperatur programmierte Reduktions- (H_2 -TPR) Experimente an Co-haltigen Katalysatoren wurden wie folgt durchgeführt. 40 mg des frischen Katalysators (250 – 450 μm) wurden in einen Festbettreaktor aus Quarz (i.D. 6 mm) gefüllt und in einem $\text{H}_2/\text{Ar} = 5:95$ Strom (7 ml min^{-1}) mit einer Aufheizrampe von 10 K min^{-1} auf 1173 K erhitzt. Die finale Temperatur wurde für 15 min gehalten. Abschließend wurden die Proben auf RT in einem Ar-Strom abgekühlt. Während des Experiments wurde on-line die Menge an H_2 mit einem Quadrupol-Massenspektrometer (OmniStar, Fa. Pfeiffer Vacuum) aufgezeichnet.

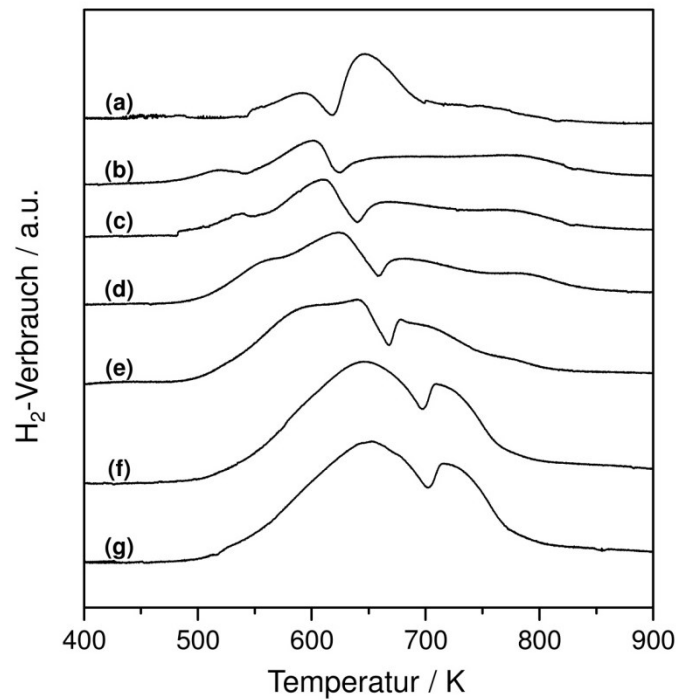


Abbildung A-2 H₂-TPR-Analyse von (b) 4Co/SiO₂, (b) 0.5K-4Co/SiO₂, (c) 1K-4Co/SiO₂, (d) 2K-4Co/SiO₂, (e) 3K-4Co/SiO₂, (f) 4K-4Co/SiO₂ und (g) 5K-4Co/SiO₂ vor dem Experiment. Die zwei Peaks entsprechen der Reduktion $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO} \rightarrow \text{Co}$.

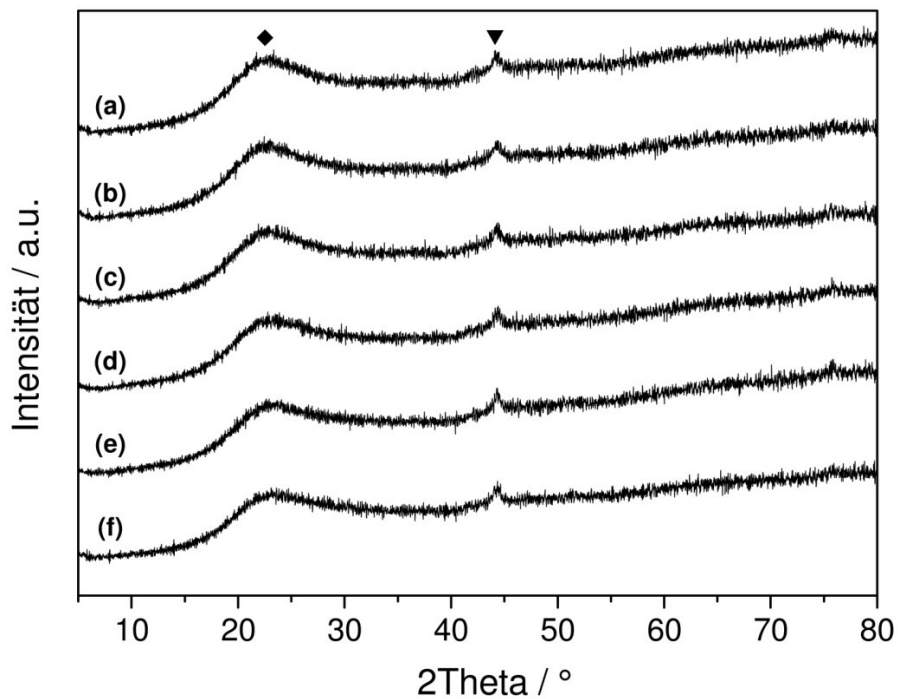


Abbildung A-3 Röntgendiffraktogramme von (a) 0.5K-4Co/SiO₂, (b) 1K-4Co/SiO₂, (c) 2K-4Co/SiO₂, (d) 3K-4Co/SiO₂, (e) 4K-4Co/SiO₂ und (f) 5K-4Co/SiO₂ vor dem Experiment. ◆ = SiO₂, ▼ = Co.

A-5 Histogramme der Au NP von Au/TiO₂_a_HS und Au/TiO₂_a_MC

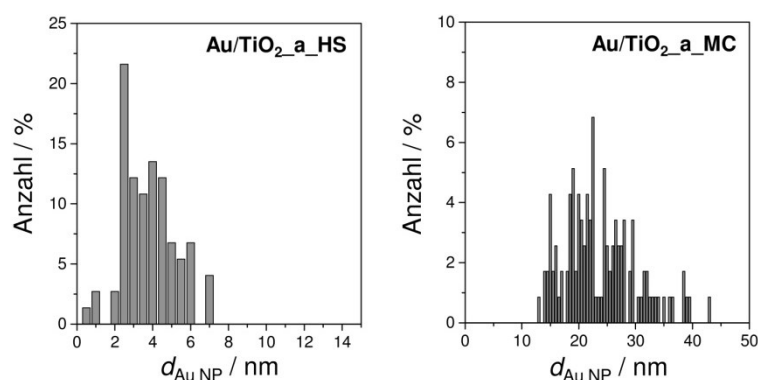


Abbildung A-4 Histogramme der Au NP von Au/TiO₂_a_HS und Au/TiO₂_a_MC.

A-6 STEM- und REM-Aufnahmen von Cs-Au/TiO₂_a und K-Au/TiO₂_a

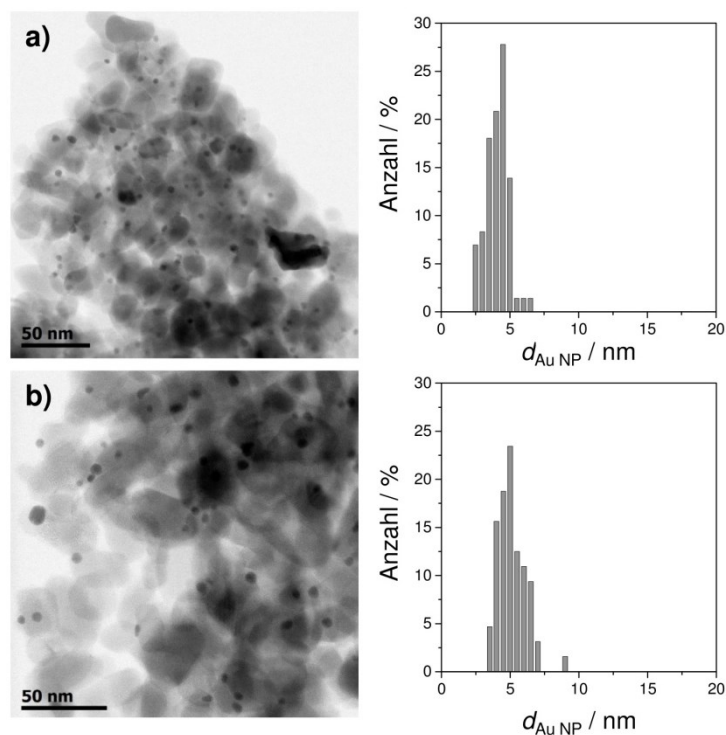


Abbildung A-5 ABF-STEM-Aufnahmen und die dazugehörigen Histogramme der Au NP von 1.2Cs-Au/TiO₂_a a) vor und b) nach dem Experiment.

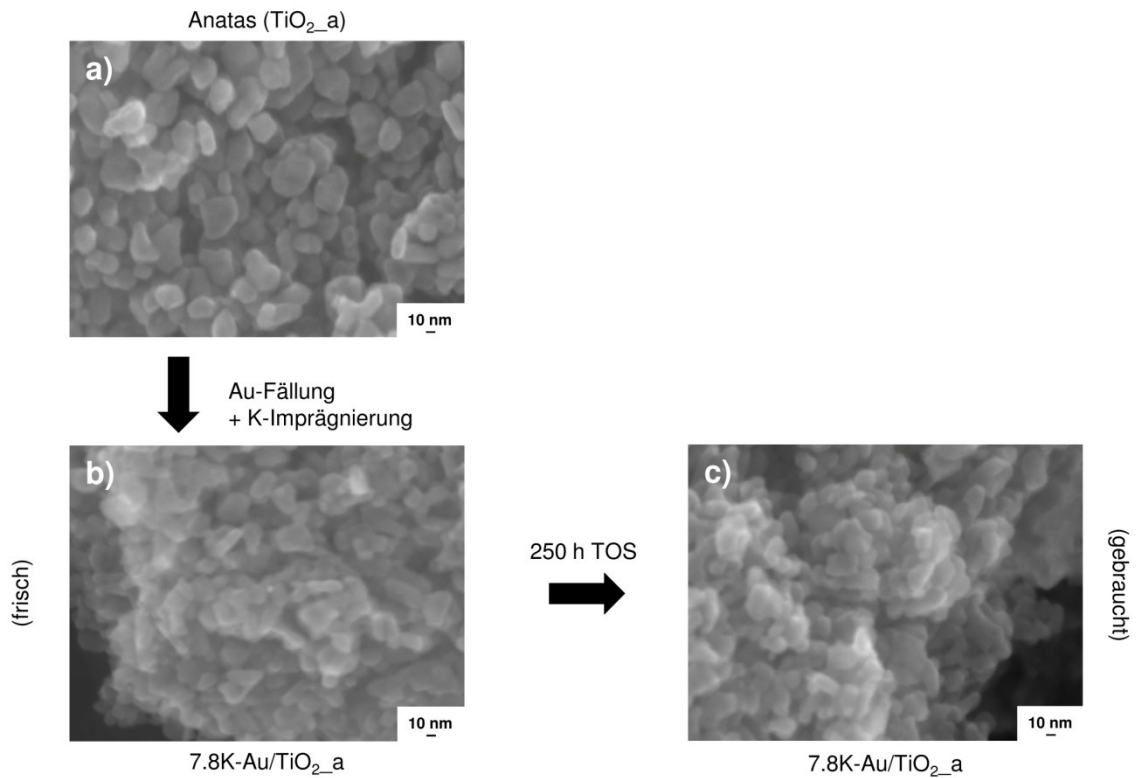


Abbildung A-6 REM-Aufnahmen von a) TiO₂_a und (b, c) 7.8K-Au/TiO₂_a nach der Fällung von Au(OH)₃ und Imprägnierung mit K jeweils b) vor und c) nach dem Experiment.

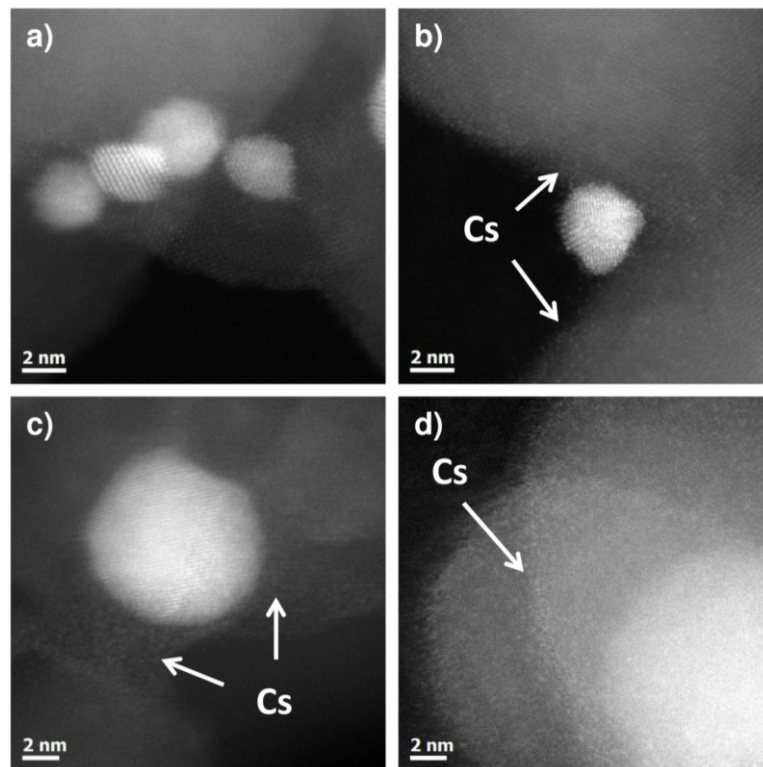


Abbildung A-7 HAADF-STEM-Aufnahmen zur Identifikation der Lage von Cs in a) 1.2Cs-Au/TiO₂_a, b) 1.9Cs-Au/TiO₂_a, c) 11.9Cs-Au/TiO₂_a und d) 17.3Cs-Au/TiO₂_a.

A-7 Referenzkatalysator für H₂-Adsorption im TAP

Zur Kontrolle, ob die Erzeugung von HD in den Pulsexperimenten mit H₂/Ne = 1:1 und D₂/Ar = 1:1 nur durch das Alkalimetall alleine stattfindet, wurde ein Au-freier Katalysator 4.7K/TiO₂_a unter denselben Bedingungen getestet. Der Katalysator wurde über die IWI von TiO₂_a Anatas mit KNO₃ (Kapitel 2.1.2.2) hergestellt und analog zu den (K-)Au/TiO₂_a Katalysatoren vorbehandelt. Abbildung A-8 zeigt die Ergebnisse aus der Adsorption im TAP-Reaktor. HD konnte nicht detektiert werden.

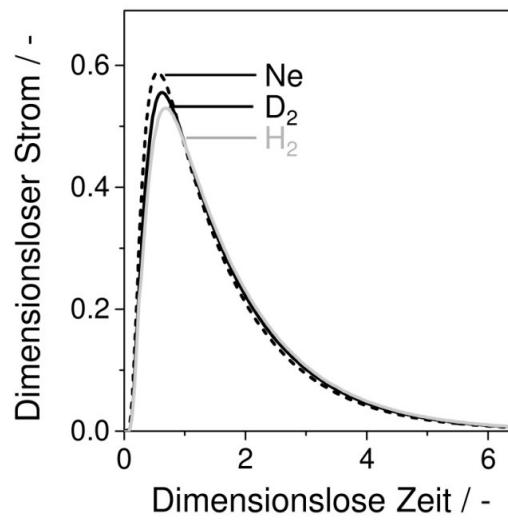


Abbildung A-8 Dimensionsloses Antwortsignal nach dem Pulsen von H₂/Ne = 1:1 und D₂/Ar = 1:1 über 4.7K/TiO₂_a bei 473 K.

A-8 XRD- und XPS-Analyse von K-Au/SiO₂ und K-Au/SiO₂_IK

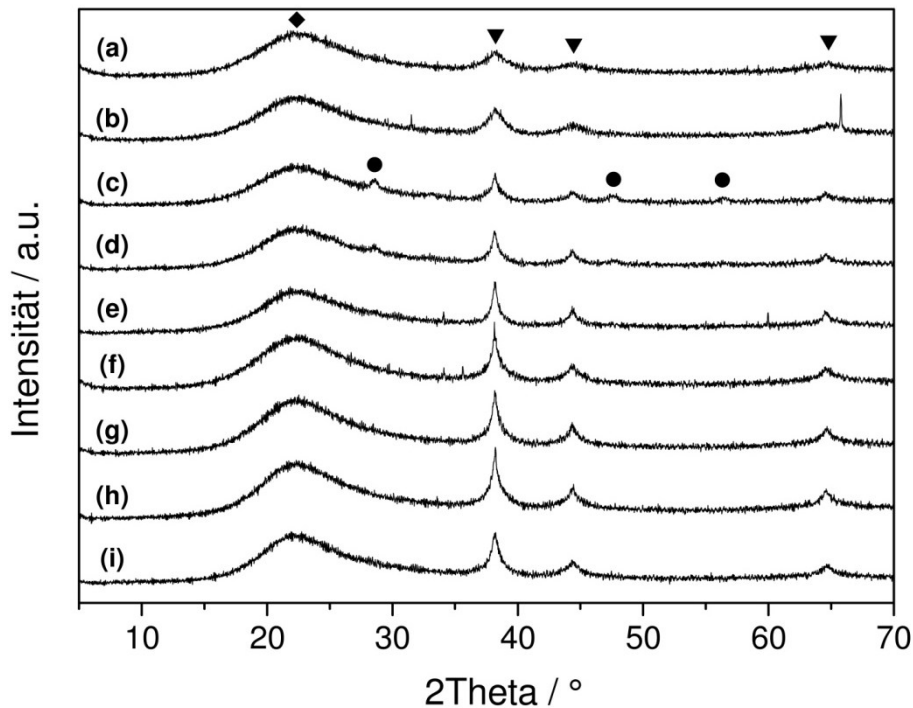


Abbildung A-9 Röntgendiffraktogramme von (a) Au/SiO₂, (b) 0.7K-Au/SiO₂, (c) 2.0K-Au/SiO₂, (d) 8.7K-Au/SiO₂, (e) 18.1K-Au/SiO₂, (f) 0.6K-Au/SiO₂_IK, (g) 2.0K-Au/SiO₂_IK, (h) 7.3K-Au/SiO₂_IK und (i) 14.7K-Au/SiO₂_IK nach dem Experiment. ◆ = SiO₂, ▼ = Au, ● = SiC. SiC-Reflexe auf Grund der nicht vollständigen Abtrennung vom SiC (Benötigt für die Verdünnung des Katalysator im Reaktor).

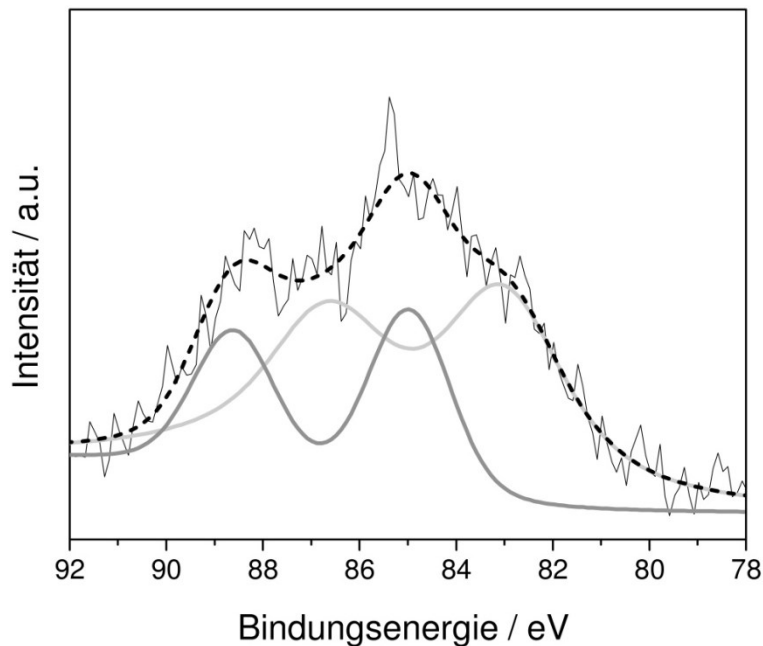


Abbildung A-10 Au4f-Peak im XP-Spektren von 0.6K-Au/SiO₂_IK. Die gestichelte Linie ist an das Originalsignal angepasst während die beiden grauen Linien möglicherweise Au⁰ entsprechen.

A-9 XRD-Analyse von TiO_2 Rutil sowie Cs- und K-Au/ TiO_2 _r

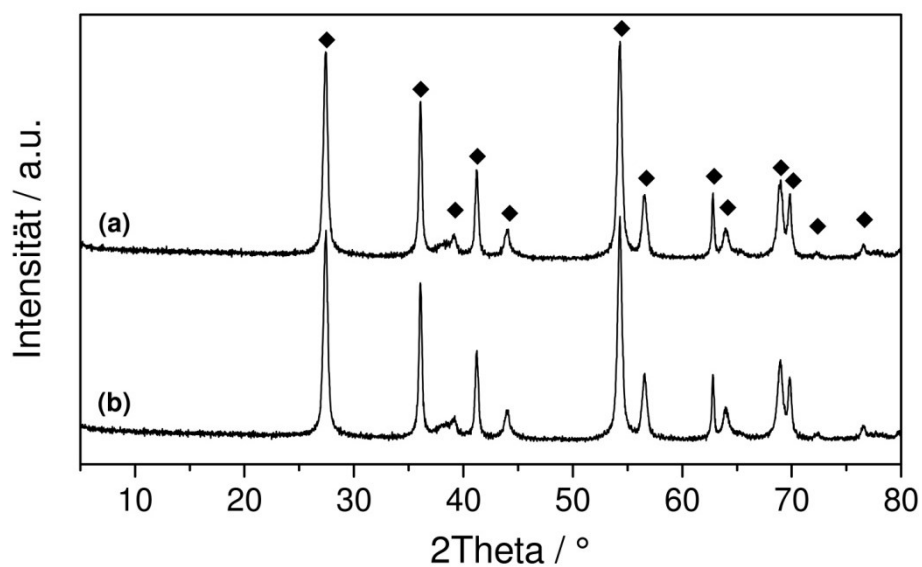


Abbildung A-11 Röntgendiffraktogramme von TiO_2 _r (a) vor und (b) nach der Kalzinierung bei 523 K. ◆ = TiO_2 Rutil.

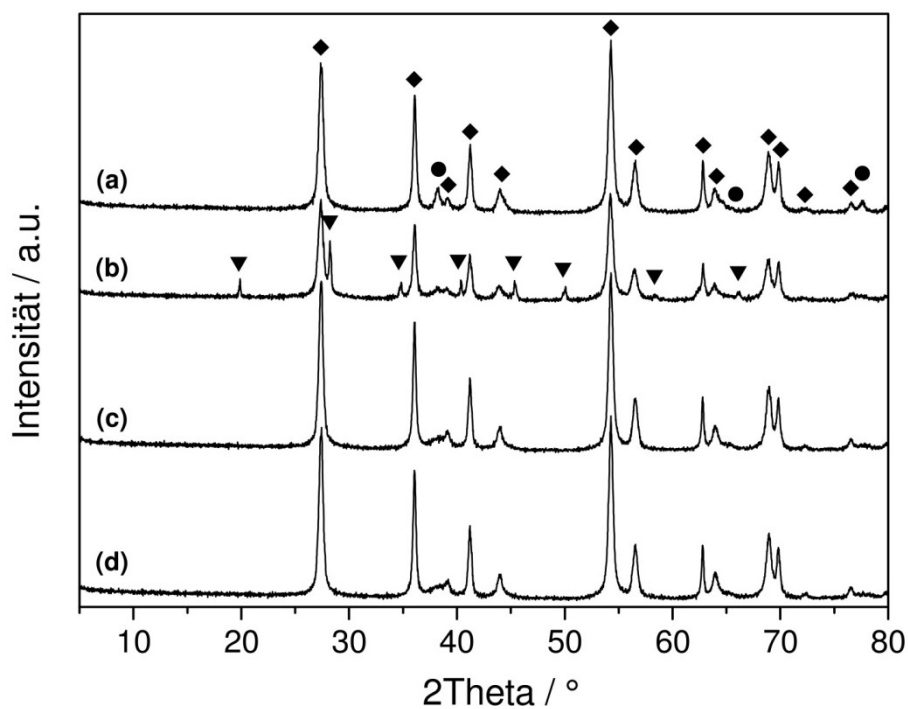


Abbildung A-12 Röntgendiffraktogramme von frischem (a) 0.9Cs-Au/ TiO_2 _r und (b) 7.9Cs-Au/ TiO_2 _r sowie von gebrauchtem (c) 0.9Cs-Au/ TiO_2 _r und (d) 7.9Cs-Au/ TiO_2 _r. ◆ = TiO_2 Rutil, ● = Au, ▼ = CsNO_3 .

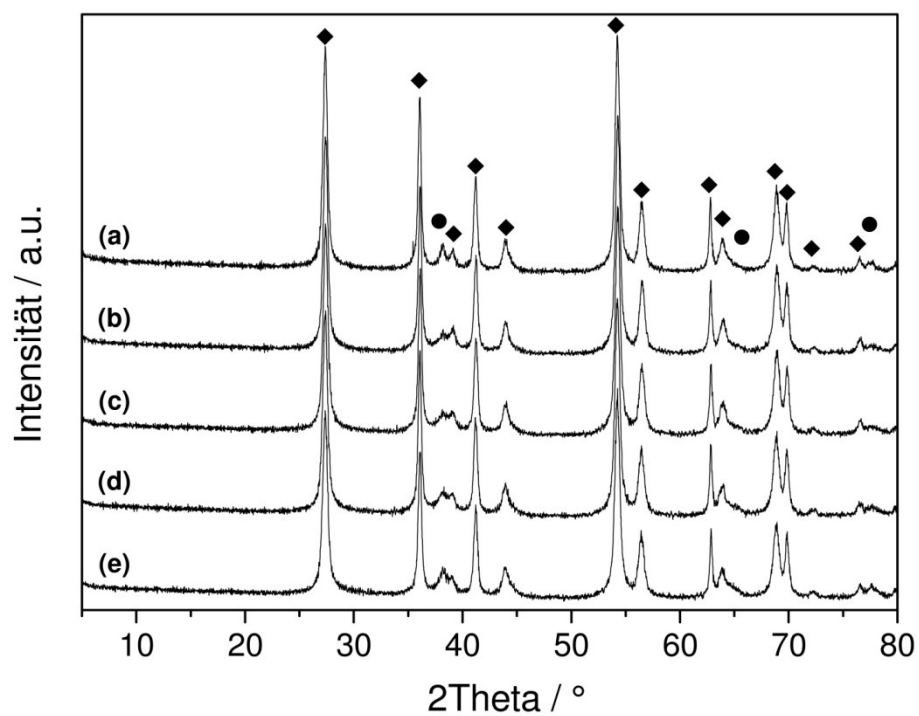


Abbildung A-13 Röntgendiffraktogramme von (a) Au/TiO₂_r, (b) 2.6K-Au/TiO₂_r, (c) 5.2K-Au/TiO₂_r, (d) 6.8K-Au/TiO₂_r und (e) 10.6K-Au/TiO₂_r nach dem Experiment. ◆ = TiO₂ Rutil, ● = Au.

A-10 STEM- und REM-Aufnahmen von Cs-Au/TiO₂_r und K-Au/TiO₂_r

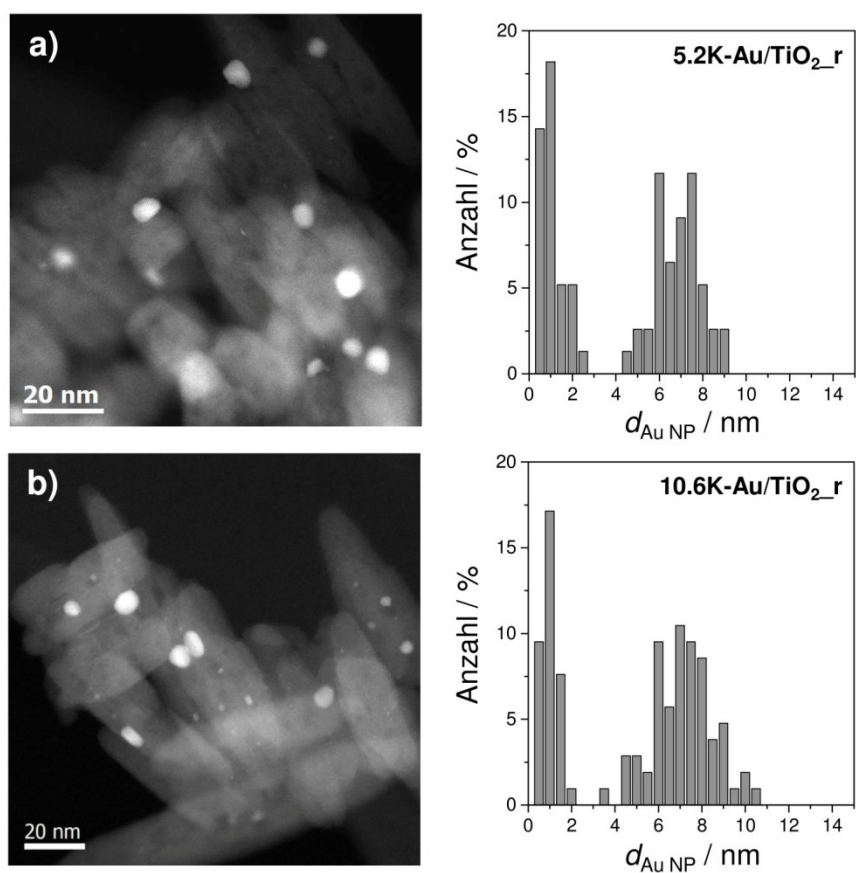


Abbildung A-14 HAADF-STEM-Aufnahmen und die dazugehörigen Histogramme der Au Partikel in a) 5.2K-Au/TiO₂_r und b) 10.6K-Au/TiO₂_r vor dem Experiment.

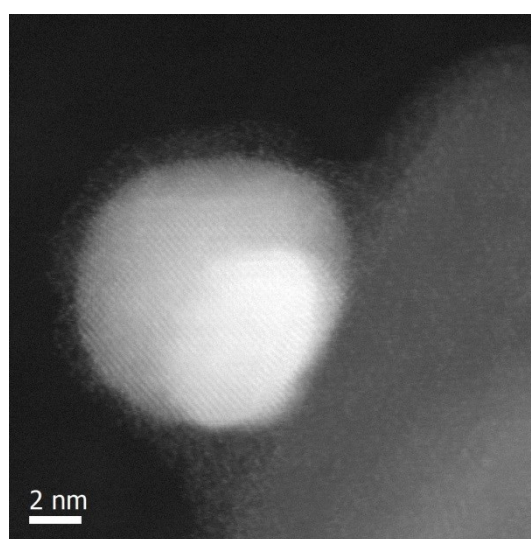


Abbildung A-15 HAADF-STEM-Aufnahme eines Au NP bedeckt mit einer Lage aus Cs in 7.9Cs-Au/TiO₂_r nach dem Experiment.

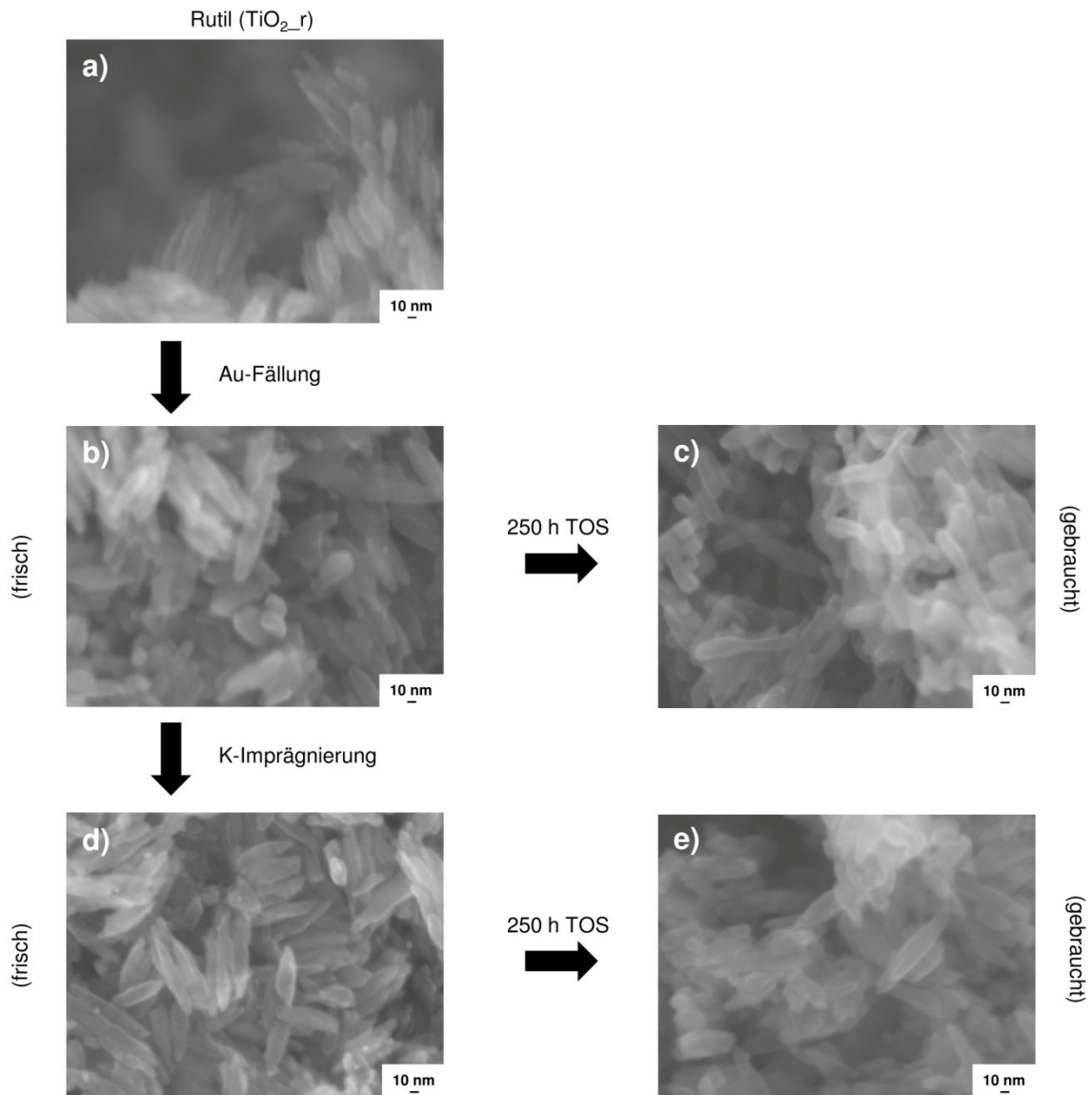


Abbildung A-16 REM-Aufnahmen von a) reinem $\text{TiO}_2\text{_r}$, (b, c) $\text{Au/TiO}_2\text{_r}$ und (d, e) $6.8\text{K-Au/TiO}_2\text{_r}$ jeweils vor (b, d) und nach (c, e) dem Experiment.

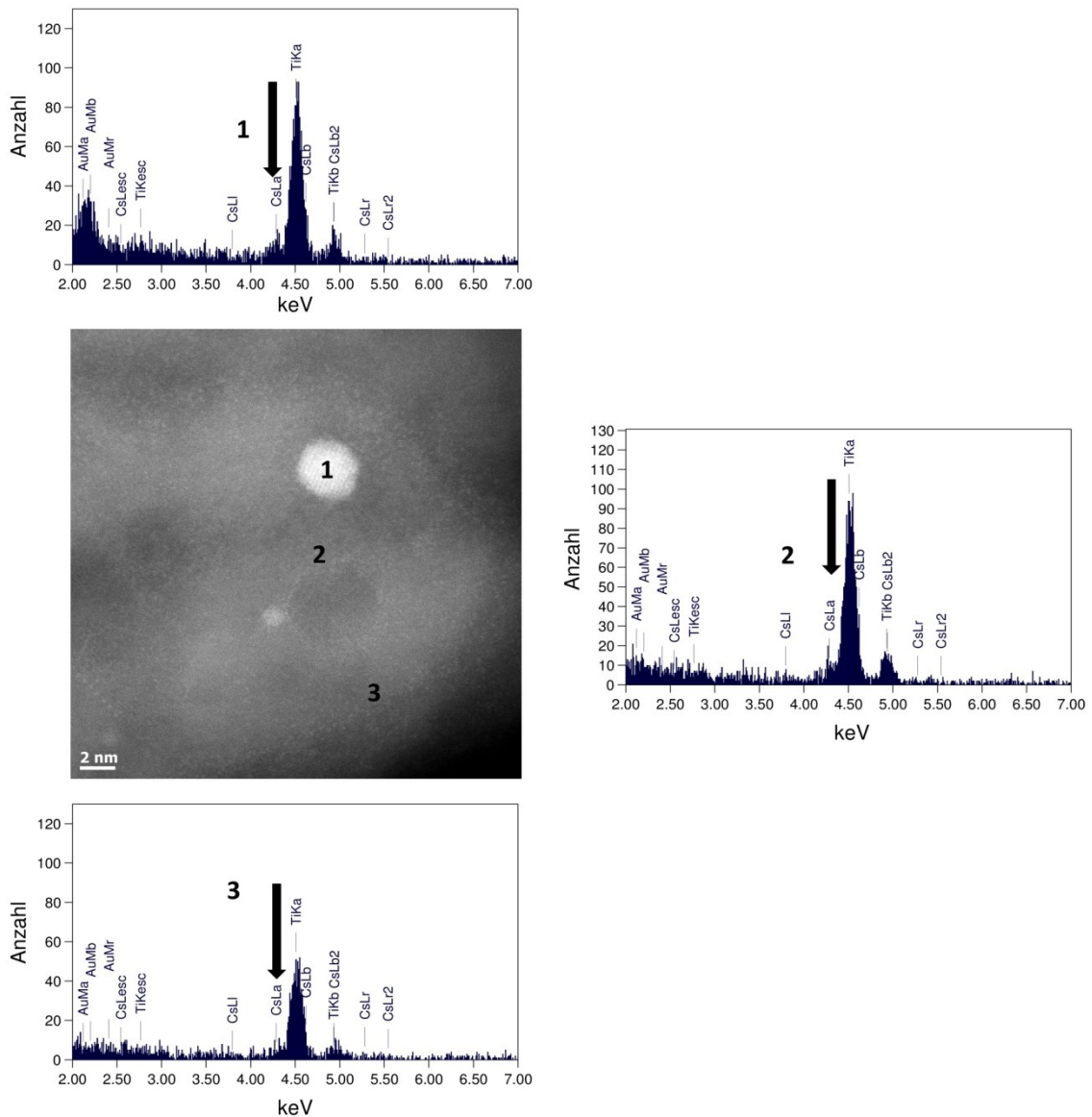


Abbildung A-17 EDA-Analyse von 7.9Cs-Au/TiO₂_r, welche Cs auf bzw. in der Nähe der Au NP und an den Ecken der Defekte zeigt. Cs kann nur schwer auf der TiO₂-Oberfläche nachgewiesen werden auf Grund einer Überlagerung der beiden Signale.

Liste der Publikationen

S. J. Ahlers, U. Bentrup, D. Linke, E. V. Kondratenko, *An Innovative Approach for Highly Selective Direct Conversion of CO₂ into Propanol using C₂H₄ and H₂*, ChemSusChem. **2014**, 7, 2631-2639.

E. V. Kondratenko, S. J. Ahlers, D. Linke, *Entwicklung von heterogenen Katalysatoren für eine neuartige Synthese von Propanol aus CO₂, C₂H₄ und H₂*, Chem. Ing. Tech. **2014**, 86, 1527-1528.

S. J. Ahlers, M.-M. Pohl, J. Radnik, D. Linke, E. V. Kondratenko, *Catalytic role and location of Cs promoter in Cs–Au/TiO₂ catalysts for propanol synthesis from CO₂, C₂H₄ and H₂*, Appl. Catal. B **2015**, 176-177, 570-577.

S. J. Ahlers, R. Kraehnert, C. Kreyenschulte, M.-M. Pohl, D. Linke, E. V. Kondratenko, *Propanol formation from CO₂ and C₂H₄ with H₂ over Au/TiO₂: Effect of support and K doping*, Catal. Today **2015**, 258, 684-690.

S. J. Ahlers, M.-M. Pohl, M. Holena, D. Linke, E. V. Kondratenko, *Direct propanol synthesis from CO₂, C₂H₄, and H₂ over Cs–Au/TiO₂ rutile: effect of promoter loading, temperature and feed composition*, Catal. Sci. Technol. **2016**, DOI: 10.1039/C5CY01425E.

Wissenschaftliche Beiträge

Vorträge

S. J. Ahlers, E. V. Kondratenko, D. Linke, *Entwicklung von Katalysatoren für die Umsetzung von Kohlendioxid mit Ethylen zu C₃-Oxygenaten*, 16. Norddeutschen Doktorandenkolloquium, Bremen, 19. - 20. September 2013.

S. J. Ahlers, U. Bentrup, D. Linke, E. V. Kondratenko, *Propanol synthesis from CO₂, C₂H₄ and H₂ over Au/TiO₂: Effect of promoter on activity and mechanism*, 47. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 12. - 14. März 2014.

S. J. Ahlers, D. Linke, E. V. Kondratenko, *Propanol synthesis from CO₂, C₂H₄ and H₂ over Au-containing catalysts: Effect of support and K doping on activity and selectivity*, 8th International Conference on Environmental Catalysis, Asheville, USA, 24. - 27. August 2014.

S. J. Ahlers, D. Linke, E. V. Kondratenko, *Development of heterogeneous catalysts for a novel synthesis route for propanol production on the basis of CO₂, C₂H₄, and H₂*, ProcessNet-Jahrestagung und 31. DECHEMA-Jahrestagung der Biotechnologen 2014, Aachen, 30. September - 2. Oktober 2014.

Poster

S. J. Ahlers, D. Linke, E. V. Kondratenko, *Propanol formation from CO₂ and C₂H₄ over supported catalysts: Effect of support, active component and doping*, 11th International Symposium on the "Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts", Louvain-la-Neuve, Belgien, 06. - 10. Juli 2014.

S. J. Ahlers, M.-M. Pohl, J. Radnik, D. Linke, E. V. Kondratenko, *Role and location of promoter in Cs-Au/TiO₂ for sustainable propanol production from CO₂, ethylene and H₂*, 48. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 11. - 13. März 2015.

Das war leider geil.

Hans Joachim Stuck

dt. Rennfahrer